

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

For: PROCESS FOR PRODUCING )  
ELECTROPHOTOGRAPHIC :  
PHOTOSENSITIVE MEMBER, AND )  
ELECTROPHOTOGRAPHIC :  
PHOTOSENSITIVE MEMBER AND )  
ELECTROPHOTOGRAPHIC :  
APPARATUS MAKING USE OF THE )  
SAME :

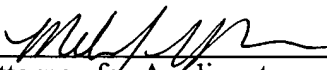
August 23, 2004

## SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

JP 2002-234185, filed August 9, 2002.

Applicants' undersigned attorney may be reached in Washington, D.C. by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to the address given below.

Respectfully submitted,

  
Attorney for Applicants  
Melody H. Wu  
Registration No. 52,376

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200  
MHW:ayr  
174517 v 1

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

CF017453 US

Satoshi KOJIMA, et al<sup>sei</sup>  
10/630,772

Filed July 31, 2003  
PROCESS FOR PRODUCING

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 8月 2日

出願番号  
Application Number: 特願2002-226266

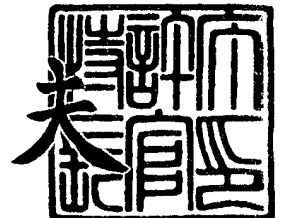
[ST. 10/C]: [JP 2002-226266]

願人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

2003年 8月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

【書類名】 特許願

【整理番号】 4641066

【提出日】 平成14年 8月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03G 5/08 301  
G03G 5/08 311  
G03G 5/08 360  
G03G 16/505  
G03G 21/10

【発明の名称】 感光体製造方法、及び電子写真感光体、並びにそれを用いた電子写真装置

【請求項の数】 23

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 岡村 竜次

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 橋爪 淳一郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 櫃石 光治

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 細井 一人

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 松岡 秀彰

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 古島 聡

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 江原 俊幸

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100088328

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感光体製造方法、及び電子写真感光体、並びにそれを用いた電子写真装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非単結晶材料からなる層を含む電子写真感光体の製造方法において、

第 1 ステップとして、排気手段と原料ガス供給手段を備えた真空気密可能な第一の成膜炉内に導電性の表面を有する円筒状基体を設置し、少なくとも原料ガスを高周波電力により分解し、該円筒状基体上に少なくとも、非単結晶材料からなる第 1 の層を堆積する工程と、

第 2 ステップとして、第 1 の層を堆積した円筒状基体を一旦成膜炉から取り出す工程と、

第 3 ステップとして、排気手段と原料ガス供給手段を備えた真空気密可能な第二の成膜炉内に該第 1 の層を堆積した円筒状基体を設置し、成膜炉内で少なくとも原料ガスを高周波電力により分解し、該第 1 の層上に非単結晶材料から成る上部阻止層を堆積させる工程および該上部阻止層上に炭素原子を母材とする非単結晶材料からなる表面層を形成する工程と

を有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法。

【請求項 2】 前記表面層は、シリコン原子含有率（シリコン原子と炭素原子の総原子数に対するシリコン原子数の比率）が 0.2 原子%以上、10 原子%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 3】 前記第 2 ステップにおいて、前記円筒状基体を一旦成膜炉から取り出す工程が、酸素および水蒸気を含むガスに晒す工程を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 4】 前記第 1 の層が、少なくともシリコン原子を母材とし、水素原子及び／またはハロゲンを含有する非単結晶質材料であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 5】 前記上部阻止層が、少なくともシリコン原子を母材とし、炭素、酸素、窒素原子の少なくとも 1 つを含有する非単結晶質材料から成ることを

特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 6】 前記上部阻止層が、更に導電性を制御する不純物原子を含有する非単結晶質材料であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 7】 前記上部阻止層が、更に周期律表第 13 族または第 15 族元素を含有することを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 8】 前記上部阻止層に含有される前記周期律表第 13 族または第 15 族元素の含有率が 100 原子 p p m 以上、30000 原子 p p m 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 9】 前記上部阻止層の膜厚が、第 2 の層を堆積した後の前記電子写真感光体の表面に存在する球状突起のうち、最大の球状突起の直径の  $1 \times 10^{-4}$  倍以上であり、かつ、 $1 \mu\text{m}$  以下となるように前記上部阻止層を成膜することを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 10】 前記第 3 ステップにおいて、前記上部阻止層の上に更に表面層を積層する工程を含むことを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 11】 前記第一の成膜炉で第一の層を堆積する工程が、高周波に VHF 帯を採用したプラズマ CVD 方式により行うことを特徴とする請求項 1～10 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法

【請求項 12】 前記第二の成膜炉で上部阻止層を堆積する工程が、高周波に RF 帯を採用したプラズマ CVD 方式により行うことを特徴とする請求項 1～11 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 13】 前記第一の成膜炉で、光導電層の第一の領域を堆積させ、次に第二の成膜炉で前記光導電層の第二の領域と上部阻止層を堆積させることを特徴とする請求項 1～12 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 14】 前記第 2 ステップにおいて、更に前記第 1 の層の表面を加工する工程を含むことを特徴とする請求項 1～13 のいずれかに記載の電子写真用感光体の製造方法。



【請求項 15】 前記第 1 の層の表面を加工する工程が、前記第 1 ステップにおいて堆積された該第 1 の層表面に存在する突起物の少なくとも頭頂部を除去する工程であることを特徴とする請求項 14 に記載の電子写真用感光体の製造方法。

【請求項 16】 前記第 1 の層の表面を加工する工程が、研磨加工であることを特徴とする請求項 14 または 15 に記載の電子写真用感光体の製造方法。

【請求項 17】 前記研磨加工は、前記第 1 ステップにおいて堆積された第 1 の層表面の突起を研磨し、表面を平坦化するものであることを特徴とする請求項 9 に記載の電子写真用感光体の製造方法。

【請求項 18】 前記研磨加工は、前記第 1 ステップにおいて堆積された前記第 1 の層の表面に研磨テープを弾性ゴムローラを用いて当接させ、前記円筒状基体とともに回転される前記第 1 の層表面の回転移動速度と、前記研磨テープを当接させる弾性ゴムローラの回転移動速度との間に、相対的な速度差を設けることによりなされることを特徴とする請求項 16 または 17 に記載の電子写真用感光体の製造方法。

【請求項 19】 前記第 2 ステップにおいて、更に前記第 1 の層を積層した感光体の検査を行う工程を有することを特徴とする請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 20】 前記第 2 ステップにおいて、前記第 3 ステップに進む前に前記第 1 の層の表面を水と接触させ、洗浄処理することを特徴とする請求項 1 ～ 19 のいずれかに記載の電子写真用感光体の製造方法。

【請求項 21】 請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の製造方法により製造された電子写真感光体。

【請求項 22】 請求項 21 の電子写真感光体を用いた電子写真装置。

【請求項 23】 前記第 1 ステップと第 3 ステップで、前記円筒状基体の基体温度が異なることを特徴とする請求項 1 ～ 20 のいずれかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

**【発明の属する技術分野】**

本発明は、画像欠陥の少なく帯電能が高くて濃度が濃い、良好な画像形成を長期間維持することができるアモルファスシリコン電子写真感光体を安価に製造する方法、及びその電子写真感光体、並びに電子写真装置に関する。

**【0002】****【従来の技術】**

固体撮像装置、あるいは像形成分野における電子写真用電子写真感光体や原稿読み取り装置における光導電層を形成する材料として、高感度でS/N比〔光電流( $I_p$ ) / ( $I_d$ )〕が高く、照射する電磁波のスペクトル特性にマッチングした吸収スペクトル特性を有すること、光応答性が速く、所望の暗抵抗値を有すること、使用時において人体に無公害であること、さらには固体撮像装置においては、残像を所定時間内に容易に処理することができる等の特性が要求される。特に事務機としてオフィスで使用される電子写真感光体の場合には、上記の使用時における無公害性は重要な点である。

**【0003】**

このような観点に立脚して注目されている材料に、水素やハロゲン原子等の一価の元素でダングリングボンドが修飾されたアモルファスシリコン（以後、「a-Si」と表記する）があり、例えば特開昭54-86341号公報には電子写真用電子写真感光体への応用が記載されている。

**【0004】**

従来、導電性支持体上にa-Siからなる電子写真感光体を形成するに形成方法として、スパッタリング法、熱により原料ガスを分解する方法（熱CVD法）、光により原料ガスを分解する方法（光CVD法）、プラズマにより原料ガスを分解する方法（プラズマCVD法）等、多数知られている。なかでもプラズマCVD法、すなわち、原料ガスを直流または高周波、マイクロ波などのグロー放電によって分解し、導電性支持体上に堆積膜を形成する方法は電子写真感光体の形成方法等、現在実用化が非常に進んでいる。

**【0005】**

このような堆積膜の層構成として、従来から行われてきたa-Siを母体とし

、適宜修飾元素を添加した電子写真感光体に加えて、更に表面側に阻止能を持った、いわゆる表面層や上部阻止層を積層する構成も提案されている。

#### 【0006】

例えば特開平08-15882号公報では、光導電層と表面層との間に、炭素原子の含有率を表面層より減らし、伝導性を制御する原子を含有させた中間層（上部阻止層）を設けた感光体が開示されている。

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとしている課題】

このような従来の電子写真感光体製造方法により、ある程度実用的な特性と均一性を持つ電子写真感光体を得ることが可能になった。また真空反応容器内の清掃を厳格に行えばある程度欠陥の少ない電子写真感光体を得ることは可能である。しかし、これら従来の電子写真感光体の製造方法では、電子写真用感光体のように大面積で比較的厚い堆積膜が要求される製品については、例えば均一膜質で光学的及び電氣的諸特性の要求を満足し、かつ電子写真プロセスにより画像形成時に画像欠陥の少ない堆積膜を高収率で得るのは難しいという問題がある。

#### 【0008】

特に、a-Si膜は基体表面に数 $\mu$ mオーダーのダストが付着していた場合、成膜中にそのダストを核として異常成長、いわゆる「球状突起」が成長してしまうという性質を持っている。球状突起はダストを起点とした円錐形を逆転させた形をしており、正常堆積部分と球状突起部分の界面では局在準位が非常に多いために低抵抗化し、帯電電荷が界面を通して基体側に抜けてしまうという性質を持っている。このため、球状突起のある部分は、画像上ではべた黒画像で白い点となって現れる（反転現像の場合はべた白画像に黒い点となって現れる）。このいわゆる「ポチ」と呼ばれる画像欠陥は年々規格が厳しくなっており、大きさによってはA3用紙に数個存在していても不良として扱われることがある。さらには、カラー複写機に搭載される場合にはさらに規格は厳しくなり、A3用紙に1個存在していても不良となる場合がある。

#### 【0009】

この球状突起は、ダストを起点としているため、使用する基体は成膜前に精密

に洗浄され、成膜装置に設置する工程は全てクリーンルームあるいは真空中で作業が行われる。このようにして、成膜開始前に基体上に付着するダストは極力少なくするよう努力されてきており、効果を上げてきた。しかし、球状突起の発生原因は基体上に付着したダストのみではない。すなわち、 $a-Si$  感光体を製造する場合、要求される膜厚が数  $\mu m$  から数  $10 \mu m$  と非常に厚いため、成膜時間は数時間から数十時間に及ぶ。この間に、 $a-Si$  膜は基体のみではなく、成膜炉壁や成膜炉内の構造物にも堆積する。これらの炉壁、構造物は基体のように管理された表面を有していないため、場合によっては密着力が弱く、長時間に渡る成膜中に膜剥がれを起こす場合があった。成膜中に僅かでも剥がれが発生すると、それがダストとなり、堆積中の感光体表面に付着し、これが起点となって球状突起の異常成長が発生してしまう。従って、高い歩留まりを維持していくためには、成膜前の基体の管理のみならず、成膜中における成膜炉内の膜剥がれの防止についても慎重な管理が必要となり、 $a-Si$  感光体の製造を難しいものにしていった。

#### 【0010】

本発明の目的は、このような従来の電子写真感光体における諸問題を、電気的特性を犠牲にすることなく解決し、安価に安定して歩留まり良く製造し得る、画像欠陥が少なく高画質の使いやすい電子写真感光体の製造方法及びその電子写真感光体、並びに電子写真装置を提供することにある。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、非単結晶材料からなる層を含む電子写真感光体の製造方法において、第1ステップとして、排気手段と原料ガス供給手段を備えた真空気密可能な第一の成膜炉内に導電性の表面を有する円筒状基体を設置し、少なくとも原料ガスを高周波電力により分解し、該円筒状基体上に少なくとも、非単結晶材料からなる第1の層を堆積する工程と、第2ステップとして、第1の層を堆積した円筒状基体を一旦成膜炉から取り出す工程と、第3ステップとして、排気手段と原料ガス供給手段を備えた真空気密可能な第二の成膜炉内に該第1の層を堆積した円筒状基体を設置し、成膜炉内で少なくとも原料ガスを高周波電力により分解し、該

第1の層上に非単結晶材料から成る上部阻止層を堆積させる工程および該上部阻止層上に炭素原子を母材とする非単結晶材料からなる表面層を形成する工程とを有することを特徴とする電子写真感光体の製造方法に関する。

#### 【0012】

第1ステップにおいては、堆積速度が早くかつ膜質均一性に優れるVHF帯を採用したプラズマCVD方式を採用し、第3ステップにおいては低レートで密着性が良いRF帯を採用したプラズマCVD方式を採用することがコストと感光体特性の両面からより好ましい。

#### 【0013】

また、第2ステップにおいて、前記第1の層を積層した基体を一旦、前記成膜炉から取り出して酸素および水蒸気を含むガスに晒してもよく、また、前記第1の層を積層した感光体の表面に対して研磨などの加工を行う工程を含むことがより好ましい。さらに、第2ステップと第3ステップの間で該導電性の表面を有する基体の基体温度を変更してもよく、さらにその間に該感光体の検査を行うとさらに良い。具体的には、外観検査、画像検査、電位検査などである。さらに検査後、水による洗浄を行うことにより、その後上部阻止層を成膜した際の密着性が向上し、膜剥がれの防止に効果がある。

#### 【0014】

更に、本発明は該上部阻止層上に最表面層として非晶質炭素膜を積層する事により、一層ハイレベルな画像が得ることができる。

#### 【0015】

又、本発明の電子写真感光体を転写トナーとして再利用するため、クリーニング工程を取り除き、現像工程で転写トナーを回収する接触放電方式を用いた電子写真装置に用いる場合、前記炭素原子を母材とする非単結晶材料からなる表面層に0.2原子%以上、10原子%以下のシリコン原子を含有させることで、電気特性に何ら悪影響を与えず、ポチやカブリを大幅に改善できるだけでなく、高硬度、長寿命といった優れた性能を有した感光体を製造できる。

#### 【0016】

本発明者らは、非晶質材料からなる感光体、特にa-Si感光体における重要

な問題点である、球状突起に起因する画像欠陥の改善を検討してきた。特に、成膜途中に成膜炉壁や炉内の構造物からの膜剥がれによって発生する球状突起による画像欠陥を防止できないか鋭意努力してきた。

#### 【0017】

前述のように、球状突起がポチのような画像欠陥になるのは、堆積膜の正常堆積部分と球状突起部分の界面に局在準位が多く、そこが低抵抗化し、帯電電荷が界面を通して抜けてしまうからである。ところが、成膜途中に付着したダストによって発生する球状突起は基板からではなく、堆積膜の途中から成長しているため、表面側に何らかの阻止層を設けて、帯電電荷の注入を防止すれば、たとえ球状突起が存在しても画像欠陥にはならない可能性がある。

#### 【0018】

そこで、本発明者らは、堆積膜の途中から球状突起が成長する成膜条件を選び、この条件で作成した感光体の表面に上部阻止層を設ける実験を行った。ところが予想に反して球状突起からの電荷の注入は防止できず、画像欠陥が発生してしまうことが判明した。

#### 【0019】

この原因を調べるため、球状突起の断面を削りだし、SEM（走査型電子顕微鏡）で詳細に観察を行った。その様子を図1に示す。図において、101は導電性基体、102は第一の層の正常堆積部分、103は球状突起、104は成膜中に付着したダスト、105は上部阻止層、106は球状突起部分と正常堆積部分の境界である。図1から分かるように、球状突起103は第1の層102の正常堆積部分の途中から、ダスト104を起点として成長しており、球状突起103と正常堆積部分の間には境界106が存在している。帯電電荷はこの境界を通して支持体側に抜けてしまうため、画像上でポチの原因となる。この球状突起103上に上部阻止層105を堆積しても、上部阻止層105は、それまでに成長した球状突起103の成長パターンを維持して堆積されるため、上部阻止層105にも境界106ができてしまう。その結果、帯電電荷はこの境界を通り抜けてしまい、上部阻止としての機能が失われてしまうのである。

#### 【0020】

そこで、本発明者らは、上部阻止層 105 を積層する際に境界 106 の成長を防止する検討を行った結果、第一の層の堆積と第二の層の堆積と、異なる成膜方法で堆積させることで、この境界 106 の成長が抑えられることが発見された。

#### 【0021】

すなわち、上部阻止層を成膜する前の第一の成膜炉から、一旦感光体を取り出し、新たに第二の成膜炉に移して、その後に上部阻止層を堆積すると、この境界の成長が抑えられるのである。特に、第一の成膜炉に VHF 帯の周波数を用いたプラズマ CVD 法（以下、VHF-PCVD と記載）等の高真空系成膜方法を採用し、第二の成膜炉に RF-PCVD 法の成膜方法を採用することが、より好ましいことが分かった。

#### 【0022】

この状況を調べるため、再び球状突起の断面を削りだし、SEM（走査型電子顕微鏡）で断面観察を行った。その結果を図 2 に示す。基体 201 上に堆積した第 1 の層 202 の正常堆積部分の成膜途中に付着したダスト 204 を起点として、球状突起 203 が成長を開始している。しかし、今回の一旦、酸素および水蒸気を含むガスに晒した感光体で異なるのは、上部阻止層 205 を堆積した際、上部阻止層表面で観察される境界部分 206b が、第 1 の層 202 の正常堆積部分と球状突起 203 との境界 206a からとぎれていることである。すなわち、VHF-PCVD 法の第一の成膜炉で第一の層 202 を成膜し、一旦第一の成膜炉から取り出し、その後、RF 帯の周波数を用いたプラズマ CVD 法（以下、RF-PCVD 法と記載）の第二の成膜炉内に戻して上部阻止層 205 を成膜した際、その成長面が不連続になったものと推定される。その結果、抵抗の低い球状突起部分 203 と正常堆積部分の境界 206a が上部阻止層 205 で封止されて、帯電電荷が通り抜けにくくなり、画像欠陥が抑えられるのである。

#### 【0023】

第一の層 202 の表面に起こる変化の詳細については現在、不明であるが、VHF-PCVD 法等の高真空成膜法と RF-PCVD 法では、成膜圧力が大きく異なるために、電子温度に差ができる。そのために、堆積膜の成長機構に差が生じ、結果的に境界 106 の成長が抑えられると考えられる。特に RF-PCVD

法において、堆積速度を制御することで、濡れ性（カバレッジ）がよくなり突起部の境界のような、影になりやすいところにも堆積膜が形成されるために、画像欠陥が抑えられることができると考えられる。

#### 【0024】

しかしながら、球状突起の大きさや高さによっては境界部分 206b のでき方が異なり、画像にポチとして現れてしまう場合もあった。

#### 【0025】

そこで本発明者らは、VHF-PCVD法の第一の成膜炉で第一の層 202 を成膜し、一旦第一の成膜炉から取り出し、その後、RF-PCVD法の第二の成膜炉内に戻して上部阻止層 205 を成膜し、さらに上部阻止層の上に a-C:H からなる表面層を積層した場合に、a-C:H 膜のもつ特殊な効果と、境界 206a が途切れる効果の相乗効果によって、上部阻止層だけでは抑えきれなかった画像に表れるポチを抑えられることが可能になることを見出した。

#### 【0026】

a-C:H 膜のもつ特殊な効果の詳細については現在、不明であるが、a-Si:H 系の膜と a-C:H 膜の成長過程の違いによるものと考えている。a-C:H 膜は、上部阻止層の境界部分 206b のくぼみを埋めるようにしながら成長するものと思われる。

#### 【0027】

更に球状突起 203 から帯電電荷のすり抜けを防止するには、第一の層 202 を形成した後に球状突起 203 の頭頂部を研磨して平坦化することが効果的であることが判明した。

#### 【0028】

図 3 に、基体 301 上に第一の層 302 を成膜した後、球状突起 303 の頭頂部を研磨により平坦化した電子写真用感光体の一例を示す。球状突起 303 は第一の層 302 の正常堆積部分の成膜途中に付着したダスト 304 を起点として成長を開始している。しかし、球状突起 303 の頭頂部は上部阻止層 305 を堆積する前に研磨手段により研磨され、平坦化されている。このため、その後に成膜される上部阻止層 305 は境界 306 をまったく引き継がず、平坦化された表面



上に均一に堆積されている。このため、第一の層 202 を研磨手段により平坦化した後に上部阻止層 305 を積層した場合の方がより完全に球状突起部分 303 と第一の層 302 の正常堆積部分の間の境界 306 が封止されるため、より帯電電荷が通り抜けにくくなり、画像欠陥を抑制する効果もより高まることとなる。

#### 【0029】

#### 【発明の実施の形態】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明を詳細に説明する。

#### 【0030】

<本発明に係わる a-Si 感光体>

図 4 に本発明に係わる電子写真感光体の一例を示す。

#### 【0031】

本発明の電子写真感光体は、例えば A1、ステンレス等の導電性材料からなる基体 401 上に、第 1 ステップとして第一の成膜炉において第一の層 402 を積層し、第 2 ステップとして第 1 の層を積層した基体を一旦、酸素および水蒸気を含むガスに晒し、第 3 ステップとして、第二の成膜炉で上部阻止層 406 を含む第二の層 403 を積層したものである。このように製造することによって、第一の層中から発生している球状突起 408 を覆うように上部阻止層 406 を堆積することができ、たとえ球状突起 408 が存在しても画像には現れず、良好な画質を保つことが可能となる。本発明においては第一の層 402 には光導電層 405 が含まれる。光導電層 405 の材料として a-Si が用いられる。また、上部阻止層 406 の材料として a-Si を母体とし、必要に応じて炭素、窒素、酸素を含有した層が用いられる。

#### 【0032】

尚、第一の層 402 には必要に応じて更に下部阻止層 404 を設けてもよい。下部阻止層 404 を設け、13 族元素および 15 族元素等をドーパントとして選択して含有させることにより、正帯電、負帯電といった帯電極性の制御も可能となる。

#### 【0033】

ドーパントとなる第 13 族原子としては、具体的には、硼素 (B)、アルミニ

ウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、タリウム (Tl) 等があり、特に B、Al が好適である。第 15 族原子としては、具体的には 燐 (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi) 等があり、特に P が好適である。

#### 【0034】

また、第二の層 403 は、上部阻止層 406 と、その上に積層した表面層 407 によって構成される。表面層 407 は炭素原子を母体とした a-C:H 膜が用いられ、耐環境性、耐摩耗性や耐傷性を向上させることができる。また必要に応じて微量の珪素を含有した層が用いられ、画像品質を向上させることができる。

#### 【0035】

<本発明に係わる基体の形状及び材質>

図 4 に示す基体 401 の形状は電子写真感光体の駆動方式などに応じた所望のものとしてよい。例えば、平滑表面あるいは凹凸表面の円筒状または板状無端ベルト状であることができ、その厚さは、所望通りの電子写真用感光体を形成し得るように適宜決定するが、電子写真用感光体としての可撓性が要求される場合には、シリンダーとしての機能が充分発揮できる範囲内で可能な限り薄くすることができる。しかしながら、シリンダーは製造上および取り扱い上、機械的強度等の点から通常は  $10\text{ }\mu\text{m}$  以上が好ましい。

#### 【0036】

基体材質としては上記 Al およびステンレス等の導電性材料が一般的であるが、例えば各種のプラスチックやガラス、セラミックス等、特には導電性を有しないものにこれら導電性材料を少なくとも光受容層を形成する側の表面に蒸着するなどして導電性を付与したものも用いることができる。

#### 【0037】

導電性材料としては上記の他、Cr、Mo、Au、In、Nb、Te、V、Ti、Pt、Pd、Fe 等の金属、およびこれらの合金が挙げられる。

#### 【0038】

プラスチックとしてはポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミ

ド等のフィルムまたはシートが挙げられる。

#### 【0039】

＜本発明に係わる第一の層＞

図4に示す第一の層402としては、本発明ではシリコン原子を母体とし、更に水素原子及び／又はハロゲン原子を含む非晶質材料（「a-Si(H, X)」と略記する）で構成される。

#### 【0040】

a-Si膜は、プラズマCVD法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によって形成可能であるが、プラズマCVD法を用いて形成した膜は特に高品質の膜が得られるため好ましい。

#### 【0041】

とくに、第一の層は、電子写真感光体の中で最も厚い層厚が必要とされ、かつ膜質の均一性が要求されるために、高真空下でのプラズマが可能なVHF帯を用いたプラズマCVD方式が用いられる。

#### 【0042】

原料としてはSiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、Si<sub>4</sub>H<sub>10</sub>等のガス状態の、またはガス化し得る水素化珪素（シラン類）を原料ガスとして用い、高周波電力によって分解することによって形成可能である。更に層形成時の取り扱い易さ、Si供給効率の良さ等の点でSiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>が好ましいものとして挙げられる。

#### 【0043】

このとき、基体の温度は、200℃～450℃、より好ましくは250℃～350℃程度の温度に保つことが特性上好ましい。これは基体表面での表面反応を促進させ、十分に構造緩和をさせるためである。

#### 【0044】

反応容器内の圧力も同様に層設計にしたがって最適範囲が適宜選択されるが、通常の場合 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^3$  Pa、好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^2$  Pa、最適には $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^2$  Paとするのが好ましい。

#### 【0045】

また、これらのガスに更にH<sub>2</sub>あるいはハロゲン原子を含むガスを所望量混合

して層形成することも特性向上の上で好ましい。ハロゲン原子供給用の原料ガスとして有効なのは、弗素ガス ( $F_2$ )、 $BrF$ 、 $ClF$ 、 $ClF_3$ 、 $BrF_3$ 、 $BrF_5$ 、 $IF_5$ 、 $IF_7$ 等のハロゲン間化合物を挙げることができる。ハロゲン原子を含む珪素化合物、いわゆるハロゲン原子で置換されたシラン誘導体としては、具体的には、たとえば $SiF_4$ 、 $Si_2F_6$ 等の弗化珪素が好ましいものとして挙げることができる。また、これらの炭素供給用の原料ガスを必要に応じて $H_2$ 、 $He$ 、 $Ar$ 、 $Ne$ 等のガスにより希釈して使用してもよい。

#### 【0046】

第一の層402の層厚としては特に限定はないが、製造コストなどを考慮すると15～50  $\mu m$ 程度が適当である。

#### 【0047】

更に、特性を向上させる為に第一の層402を複数の層構成にしても良い。例えばよりバンドギャップの狭い層を表面側に、よりバンドギャップの広い層を基板側に配置することで光感度や帯電特性を同時に向上させることができる。特に、半導体レーザーの様に、比較的長波長であって且つ波長ばらつきのほとんどない光源に対しては、こうした層構成の工夫によって画期的な効果が現れる。

#### 【0048】

必要に応じて設けられる下部阻止層404は、一般的に $a-Si(H, X)$ をベースとし、13族元素、15族元素などのドーパントを含有させることにより伝導型を制御し、基体からのキャリアの注入阻止能を持たせることが可能である。この場合、必要に応じて、 $C$ 、 $N$ 、 $O$ から選ばれる少なくとも1つ以上の元素を含有させることで応力を調整し、感光層の密着性向上の機能を持たせることもできる。

#### 【0049】

下部阻止層404のドーパントとして用いられる13族元素、15族元素としては前述したものが用いられる。また、第13族原子導入用の原料物質として具体的には、硼素原子導入用としては、 $B_2H_6$ 、 $B_4H_{10}$ 、 $B_5H_9$ 、 $B_5H_{11}$ 、 $B_6H_{10}$ 、 $B_6H_{12}$ 、 $B_6H_{14}$ 等の水素化硼素、 $BF_3$ 、 $BCl_3$ 、 $BBr_3$ 等のハロゲン化硼素等が挙げられる。その他、 $AlCl_3$ 、 $GaCl_3$ 、 $Ga(CH_3)_3$ 、 $I$

$\text{BCl}_3$ 、 $\text{TiCl}_3$ 等も挙げることができる。中でも $\text{B}_2\text{H}_6$ は取り扱いの面からも好ましい原料物質の一つである。

#### 【0050】

第15族原子導入用の原料物質として有効に使用されるのは、燐原子導入用としては、 $\text{PH}_3$ 、 $\text{P}_2\text{H}_4$ 等の水素化燐、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{PF}_5$ 、 $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{PBr}_3$ 、 $\text{PI}_3$ 等のハロゲン化燐、さらに $\text{PH}_4\text{I}$ 等が挙げられる。この他、 $\text{AsH}_3$ 、 $\text{AsF}_3$ 、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{AsBr}_3$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{SbH}_3$ 、 $\text{SbF}_3$ 、 $\text{SbF}_5$ 、 $\text{SbCl}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 、 $\text{BiH}_3$ 、 $\text{BiCl}_3$ 、 $\text{BiBr}_3$ 等が第15族原子導入用の出発物質の有効なものとして挙げられる。

#### 【0051】

ドーパントの原子の含有率としては、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^4$ 原子ppm、より好ましくは $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^3$ 原子ppm、最適には $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^3$ 原子ppmである。

#### 【0052】

第一の層として、下部阻止層上に光導電層を積層させても良い。光導電層は、第一の領域および第二の領域の2層から構成されていても良い。例えば、第一の領域と第二の領域において、ドーパントの含有率を段階的に変化させる事により、電子写真特性を向上させることが可能である。但し、本願発明において、第二の成膜炉において光導電層の一部を形成し、その後上部阻止層を堆積させる場合においては、光導電層の組成が同じであっても便宜上、光導電層の第一の領域を第一の層、光導電層の第二の領域を第二の層と表現するものである。

#### 【0053】

<本発明に係わる第二の層>

図4に示す本発明に関わる第二の層403は、第1の層402が形成された後に一旦放電を止めて第1の成膜炉から第1の層が形成された円筒状基体を取り出した後、第2の成膜炉に設置した後に形成される。

#### 【0054】

第二の層の形成には、低レートで密着性が良いRF帯を用いたプラズマCVD方式を用いられる。

## 【0055】

第1の成膜炉から第1の層が形成された円筒状基体を取り出す場合、酸素および水蒸気を含むガスに接触させることも本発明では有効である。酸素および水蒸気を含むガスは大気であっても良い。大気との接触方法としては、第一の層402を形成後、成膜炉から感光体を大気中に取り出すことで行ってもよいし、成膜炉内に大気を導入して行っても良い。また、感光体を大気中に取り出した場合、感光体表面に存在する球状突起の頭頂部を研磨手段により研磨し、平坦にすることが好ましい。このような加工は後述する表面研磨装置によって行うことができる。球状突起を平坦化することによって電荷のすり抜けをより効果的に防止できると共に、球状突起によるクリーニングブレードの欠けやクリーニング不良を防止でき、また、球状突起を起点とする融着の発生も防止することができる。

## 【0056】

また、成膜炉から第1の層を形成した基体を取り出した際に、必要に応じて感光体の外観検査や特性評価を行うことも有意義である。この時点で検査を行うことで、品質不良の感光体については後の工程を省略することができ、全体としてコストの低減を図ることができる。

## 【0057】

さらに、成膜炉に再度設置する前に、第1の層を形成した基体を洗浄することは、第二の層403の密着性向上やダスト付着低減のために望ましい。具体的な洗浄方法としては、清浄な布や紙で表面を拭き取ったり、望ましくは有機洗浄や水洗浄などにより精密洗浄した方が望ましい。特に、近年の環境に対する配慮からは後述する水洗浄装置による水洗浄がより好ましい。

## 【0058】

本発明の第二の層403には上部阻止層406が含まれる。上部阻止層406は、感光体が一定極性の帯電処理をその自由表面に受けた際、表面側より第一の層側に電荷が注入されるのを阻止する機能を有し、逆の極性の帯電処理を受けた際にはそのような機能は発揮されない、いわゆる極性依存性を有している。そのような機能を付与するために、上部阻止層406には伝導性を制御する原子を適切に含有させることが必要である。そのような目的で用いられる原子としては、

本発明においては p 型伝導特性を与える第 13 族原子、あるいは n 型伝導特性を与える第 15 族原子を用いることができる。このような第 13 族原子としては、具体的には、硼素 (B)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、インジウム (In)、タリウム (Tl) 等があり、特に硼素が好適である。第 15 族原子としては、具体的にはリン (P)、砒素 (As)、アンチモン (Sb)、ビスマス (Bi) 等があり、特にリンが好適である。

#### 【0059】

上部阻止層 406 に含有される伝導性を制御する原子の必要な含有率は、上部阻止層 406 の組成や製造方法を考慮して適宜変更することが好ましいが、一般的にはネットワーク構成原子に対して 100 原子 ppm 以上、30000 原子 ppm 以下とされ、500 原子 ppm 以上、10000 原子 ppm 以下とすることが更に好ましい。

#### 【0060】

上部阻止層 406 に含有される伝導性を制御する原子は、上部阻止層 406 中に万偏なく均一に分布されていても良いし、あるいは層厚方向に不均一に分布する状態で含有していてもよい。しかしながら、いずれの場合にも基体の表面と平行面内方向においては、均一な分布で万偏なく含有されることが面内方向における特性の均一化を図る点からも必要である。

#### 【0061】

上部阻止層 406 は、a-Si 系の材料であればいずれの材質でも可能であるが、後述する表面層 407 と第 1 の層との中間的な組成の材料で構成することが好ましい。すなわち、「a-SiC:H, X」、「a-SiO:H, X」、「a-SiN:H, X」、「a-SiCON:H, X」等の材料が好適に用いられる。上部阻止層 406 に含有される炭素原子または窒素原子または酸素原子は、該層中に万偏なく均一に分布されていても良いし、あるいは層厚方向に不均一に分布する状態で含有していてもよい。しかしながら、いずれの場合にも基体の表面と平行面内方向においては、均一な分布で万偏なく含有されることが面内方向における特性の均一化を図る点からも必要である。

#### 【0062】

本発明における上部阻止層 406 の全層領域に含有される炭素原子、窒素原子および酸素原子の含有率は、本発明の目的が効果的に達成されるように適宜決定されるが、1種類の原子のみを含有する場合はその量として、2種類以上の原子を含有する場合はその総和量として、シリコンの総和量に対して10原子%から70原子%の範囲とするのが好ましい。

#### 【0063】

また、本発明においては上部阻止層 406 に水素原子および／またはハロゲン原子が含有されることが必要であるが、これはシリコン原子の未結合手を補償し、層品質の向上、特に光導電性特性および電荷保持特性を向上させるために必須不可欠である。水素含有率は、構成原子の総原子数に対して通常の場合30～70原子%、好適には35～65原子%、最適には40～60原子%とするのが望ましい。また、ハロゲン原子の含有率として、通常の場合0.01～15原子%、好適には0.1～10原子%、最適には0.5～5原子%とされるのが望ましい。

#### 【0064】

上部阻止層 406 の膜厚は効果的に球状突起 408 による画像欠陥を防止できる膜厚に調整される。球状突起 408 を表面側から見た場合の大きさには様々なものがあるが、直径の大きいものほど電荷の注入度合いが大きく、画像に出やすいという性質がある。従って、上部阻止層 406 の膜厚も、大きな球状突起ほど厚くすることが効果的である。具体的には、第2の層を堆積した後の電子写真感光体上に存在する球状突起 408 の最大のものの直径に対して $10^{-4}$ 倍以上の厚さとすることが望ましい。この範囲の厚さとすることで、球状突起 408 からの電荷のすり抜けを効果的に防止することができる。また、膜厚の上限は $1\mu\text{m}$ 以下とすることが感度低下を最小限に抑えるという観点から望ましい。

#### 【0065】

第一の層 402 と第二の層 403 の密着性を向上させるために、第一の層 402 の組成と同等な層を上部阻止層 406 との間に設けることが有効である。

#### 【0066】

さらに、上部阻止層 406 は第一の層 402 側から表面層 407 に向かって組



成を連続的に変化させることも好ましく、密着性の向上だけでなく干渉防止等に効果がある。

#### 【0 0 6 7】

本発明の目的を達成し得る特性を有する上部阻止層 4 0 6 を形成するには、S i 供給用のガスと C および／または N および／または O 供給用のガスとの混合比、反応容器内のガス圧、放電電力ならびに基体の温度を適宜設定することが必要である。

#### 【0 0 6 8】

反応容器内の圧力も同様に層設計にしたがって最適範囲が適宜選択されるが、通常の場合  $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^3 \text{ Pa}$ 、好ましくは  $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^2 \text{ Pa}$ 、最適には  $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^2 \text{ Pa}$  とするのが好ましい。

#### 【0 0 6 9】

さらに、基体の温度は、層設計にしたがって最適範囲が適宜選択されるが、通常の場合、好ましくは  $150 \sim 350^\circ\text{C}$ 、より好ましくは  $180 \sim 330^\circ\text{C}$ 、最適には  $200 \sim 300^\circ\text{C}$  とするのが望ましい。

#### 【0 0 7 0】

本発明においては、上部阻止層 4 0 6 を形成するための希釈ガスの混合比、ガス圧、放電電力、基体温度等の層作成ファクターは通常は独立的に別々に決められるものではなく、所望の特性を有する感光体を形成すべく相互的かつ有機的関連性に基づいて各層作成ファクターの最適値を決めるのが望ましい。

#### 【0 0 7 1】

本発明では、第二の層 4 0 3 は、上部阻止層 4 0 6 の上に、さらに非単結晶材料、特に a - C : H 系の材料で形成された表面層 4 0 7 を設けても良い。この表面層 4 0 7 は自由表面を有し、主に耐湿性、連続繰り返し使用特性、電気的耐圧性、使用環境特性、耐久性の改善に効果が得られる。

#### 【0 0 7 2】

<本発明に係わる a - C 表面層>

第 2 の層として形成される表面層 4 0 7 は非単結晶質の炭素から成る。ここで言う非単結晶炭素とは、黒鉛（グラファイト）とダイヤモンドとの中間的な性質

を持つアモルファス状の炭素を主に表しているが、微結晶や多結晶を部分的に含んでいても良い。この表面層 407 は自由表面を有し、前述した画像欠陥を抑える効果と共に、長期間の使用における融着や傷、摩耗の防止といった本発明の目的を達成するために設けられる。

#### 【0073】

前記表面層 407 は多少の不純物が含有されても、同様の効果を得ることが出来る。例えば、前記表面層 407 に Si、N、O、P、B 等の不純物が含有されたとしても、含有率が全元素の原子数に対して 10 原子% 以下程度であれば本発明の効果は充分に得られる。

#### 【0074】

本発明の表面層 407 は原料ガスとしては常温常圧でガス状の炭化水素を用いたプラズマ CVD 法や、スパッタリング法、イオンプレーティング法等によって作成可能であるが、プラズマ CVD 法を用いて作成した膜は透明度、硬度共に高く、感光体の表面層として用いるのに好ましい。また、本発明の表面層 407 を作成する際のプラズマ CVD 法に用いる放電周波数としては如何なる周波数も用いることが出来、工業的には RF 周波数帯と呼ばれる 1 ~ 50 MHz、特に 13 . 56 MHz の高周波が好適に用いることが出来る。

#### 【0075】

炭素供給用ガスとなり得る物質としては、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$  等のガス状態の、またはガス化し得る炭化水素が有効に使用されるものとして挙げられ、更に層作成時の取り扱い易さ、炭素供給効率の良さ等の点で  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  が好ましいものとして挙げられる。また、これらの炭素供給用の原料ガスを必要に応じて  $\text{H}_2$ 、He、Ar、Ne 等のガスにより希釈して使用しても良い。

#### 【0076】

a-C の場合、基体温度は低い温度が好ましい。これは基体温度が上昇するとグラファイト成分が増え、硬度の低下、透明度の低下、表面抵抗の低下など好ましくない影響を及ぼすからである。従って、基体温度は  $20^\circ\text{C}$  ~  $150^\circ\text{C}$ 、好ましくは室温程度とされる。

**【0077】**

本発明の効果をを得るためには、更に表面層 407 中に水素原子を含有していても良い。水素原子を含有させることで効果的に膜中の構造欠陥が補償され、局在準位密度が低減するため、膜の透明性が改善され、表面層中では好ましくない不要の光吸収が抑えられることによって光感度が改善する。また、膜中の水素原子の存在が固体潤滑性に重要な役割を果たしているといわれている。

**【0078】**

この膜中の水素原子の含有率は、膜中の全原子量に対して 10 原子%～60 原子%の範囲の値を取ることができるが、35 原子%～55 原子%がより望ましい。含有率が 35 原子%よりも少ない場合、上記の効果が得られない場合がある。また、55 原子%を越えて含有する場合、a-C 膜の硬度が低下し、感光体の表面層として適さなくなる場合がある。

**【0079】**

さらに、本発明の a-C からなる表面層には、必要に応じてハロゲン原子が含まれていても良い。

**【0080】**

また、表面層を光導電層に近い側と遠い側で 2 層に分け、前者（第 1 表面層）に水素を、後者（第 2 表面層）にハロゲン原子、特にフッ素を添加する構成にしてもよい。この構成では第 1 表面層の硬度（ダイナミック硬度）は第 2 表面層のそれより高くなるように条件が設定される。例えばフッ素を添加する場合の含有率は膜中の全原子量に対して 6 原子%～50 原子%、より好ましくは 30 原子%～50 原子%とすればよい。

**【0081】**

光学的バンドギャップは一般には 1.2 eV～2.2 eV 程度の値であれば好適に用いることができ、感度の点からは 1.6 eV 以上とすることが更に望ましい。屈折率は 1.8～2.8 程度であれば好適に用いられる。

**【0082】**

本発明においては、表面層 407 に、更にシリコン原子を含有していても好適に用いられる。シリコン原子を含有させることで光学的バンドギャップをより広

くすることが可能となり、感度の点から好ましいものである。ただし、シリコン原子があまり多くなりすぎると、前述した a-C:H 膜の特殊な効果、すなわち画像欠陥の発生を抑える効果が得られなくなってしまう。また、融着やフィルミング特性が悪化するのでバンドギャップとの兼ね合いで決定する必要がある。このシリコン原子の含有率と融着やフィルミング特性の関係は、成膜時の基体温度にも影響を受けることが分かっている。すなわち、シリコン原子を含有させた a-C 膜の場合、基体温度を低めにすることで融着やフィルミング特性の改善を図ることが出来る。従って、シリコン原子を含有した a-C 膜を本発明の表面層として用いる場合には、基体温度は 20℃～150℃、好ましくは室温程度の範囲内で決定することが望ましい。

#### 【0083】

更に、a-C 膜にシリコン原子を含有させることで、転写残トナーを再利用するためにクリーニング工程を取り除き、現像工程で転写残トナーを回収できる接触帯電方式の電子写真装置において発生するカブリと呼ばれる画質低下を抑えることができる。

#### 【0084】

カブリを抑制するために炭素原子を母材とする非単結晶材料からなる前記表面層 407 に 0.2 原子%以上のシリコン原子を含有させることが望ましい。

#### 【0085】

又、高い吐出し効率を維持し、トナー混入による帯電器の帯電能力低下を抑制するために炭素原子を母材とする非単結晶材料からなる前記表面層 407 に 10 原子%以下のシリコン原子を含有させることが望ましい。

#### 【0086】

シリコン原子導入用のガスとなり得る物質としては、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{Si}_3\text{H}_8$ 、 $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ 等のガス状態の、またはガス化し得る水素化珪素（シラン類）が有効に使用されるものとして挙げられ、更に膜作成時の取り扱い易さ、 $\text{Si}$  供給効率の良さ等の点で  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  が好ましいものとして挙げられる。

#### 【0087】

放電空間の圧力については、炭化水素のように分解されにくい原料ガスで成膜

する場合には気相中での分解種同士の衝突があると、ポリマーが発生し易いため、比較的高真空が望ましい。通常のRF（代表的には13.56MHz）電力を用いる場合には13.3Pa～1330Pa、より好ましくは26.6Pa～133Pa、VHF帯（代表的には50～450MHz）を用いる場合には13.3mPa～1330Pa、より好ましくは66.7mPa～66.7Pa程度に保たれる。

#### 【0088】

放電電力もまた同様に層設計にしたがって適宜、最適範囲が選択されるが、炭素供給用のガスの流量に対する放電電力の比 $[W/(ml/min(normal))]$ を、通常の場合0.5～30、好ましくは0.8～20、最適には1～15の範囲に設定することが望ましい。また、前記範囲内で必要に応じて連続的にまたは段階的に変化させてもよい。放電電力はできるだけ高いほうが炭化水素ガスの分解が充分に進むため好ましいが、異常放電が発生しない程度の電力が望ましい。

#### 【0089】

膜厚は5nmから1000nm、好ましくは10nmから200nmである。5nmより厚くすることで十分な機械的強度を得ることができる。1000nm以下とすれば光感度の点でも何ら問題は発生しない。

#### 【0090】

<本発明に係わるa-Si感光体成膜装置>

図5は、第二の層形成を行うRF帯の高周波電源を用いたRFプラズマCVD法による感光体の堆積装置の一例を模式的に示した図である。

#### 【0091】

図6は、第一の層形成を行うVHF電源を用いたVHFプラズマCVD法による感光体の堆積装置の一例を模式的に示した図である。

#### 【0092】

これらの装置は大別すると、堆積装置5100（6100）、原料ガスの供給装置5200、成膜炉5110内を減圧する為の排気装置（図示せず）から構成されている。

**【0093】**

この装置は図5に示した堆積装置5100を図6の堆積装置6100に置き換えることで構成される。

**【0094】**

第一の層形成は、図6に示したVHFプラズマCVD法による感光体の堆積装置（第一の成膜炉）によって行なわれる。

**【0095】**

但し、印加する高周波電力は50MHz～450MHz、例えば周波数105MHzのVHF電源により行ない、圧力は13.3mPa～1330Pa程度とRFプラズマCVD法よりも低めに保たれる。

**【0096】**

堆積装置6100中の成膜炉6110内にはアースに接続された基体6112、基体の加熱用ヒーター6113、原料ガス導入管6114が設置され、更に高周波マッチングボックス6115を介して高周波電源6120が接続されている。

**【0097】**

原料ガス供給装置5200は、SiH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、NO、B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>等の原料ガスボンベ5221～5226とバルブ5231～5236、5241～5246、5251～5256及びマスフローコントローラー5211～5216から構成され、各構成ガスのボンベは補助バルブ5260を介して成膜炉6110内のガス導入管6114に接続されている。

**【0098】**

基体6112は導電性受け台6123の上に設置されることによってアースに接続される。

**【0099】**

以下、図6の装置を用いた感光体の形成方法の手順の一例について説明する。成膜炉6110内に基体6112を設置し、不図示の排気装置（例えば真空ポンプ）により成膜炉6110内を排気する。続いて基体加熱用ヒーター6113により基体6112の温度を200℃～450℃、より好ましくは250℃～350℃に加熱する。

0℃の所望の温度に制御する。次いで、感光体形成用の原料ガスを成膜炉5110内に流入させるにはガスポンベのバルブ5231～5236、成膜炉のリークバルブ（不図示）が閉じられている事を確認し又、流入バルブ5241～5246、流出バルブ5251～5256、補助バルブ6260が開かれている事を確認し、メインバルブ6118を開いて成膜炉6110及びガス供給配管6116を排気する。

#### 【0100】

その後、真空計6119の読みが0.5mPaになった時点で補助バルブ6260、流出バルブ5251～5256を閉じる。その後ガスポンベ5221～5226より各ガスをバルブ5231～5236を開いて導入し圧力調整器5261～5266により各ガス圧を0.2MPaに調整する。次に流入バルブ5241～5246を徐々に開けて各ガスをマスフローコントローラー5211～5216内に導入する。

#### 【0101】

以上の手順によって成膜準備を完了した後、基体6112上に、まず第1の層、例えば光導電層の形成を行なう。

#### 【0102】

即ち、基体6112が所望の温度になったところで、各流出バルブ5251～5256のうちの必要なものと補助バルブ6260とを徐々に開き、各ガスポンベ5221～5226から所望の原料ガスをガス導入管6114を介して成膜炉6110内に導入する。次に、各マスフローコントローラー5211～5216によって、各原料ガスが所望の流量になる様に調整する。その際、成膜炉6110内が13.3mPa～1330Paの所望の圧力になる様に、真空計6119を見ながらメインバルブ6118の開口を調整する。内圧が安定したところで、高周波電源5120を所望の電力に設定して例えば、50MHz～450MHz、例えば周波数105MHzのVHF電源を用いて高周波電力を高周波マッチングボックス6115を通じてカソード電極6111に供給し高周波グロー放電を生起させる。この放電エネルギーによって成膜炉6110内に導入させた各原料ガスが分解され、基体6112上に所望のシリコン原子を主成分とする第一の層

が堆積される。

#### 【0103】

本装置においては基体 6112 により取り囲まれた放電空間 6130 において、導入された原料ガスは、放電エネルギーにより励起されて解離し、基体 6112 上に所定の堆積膜が形成される。この時、層形成の均一化を図るため支持体回転モーター 6120 によって、所望の回転速度で回転させる。

#### 【0104】

所望の膜厚の形成が行なわれた後、高周波電力の供給を止め、各流出バルブ 5251～5256 を閉じて成膜炉 6110 への各原料ガスの流入を止め、第一の層の形成を終える。第一の層の組成や膜厚は公知のものを使用することができる。上記第一の層と基体の間に下部阻止層を形成する場合も基本的には上記の操作をあらかじめ行えばよい。

#### 【0105】

上記の手順で第一の層まで成膜した感光体は一旦、図 6 に示す第一の成膜炉から取り出し、図 5 に示す第二の成膜炉に移すことが重要である。

#### 【0106】

大気中に取り出す場合には、同時に感光体の剥がれ、球状突起などの外観検査を行なっても良い。また、必要に応じて画像検査や電位特性検査なども行うことができる。

#### 【0107】

画像検査や電位特性検査など、感光体がオゾンと接する検査を行なった場合、第二の層の成膜を行う前に水洗浄あるいは有機洗浄を行うことが好ましいが、近年の環境への配慮から水洗浄がより好ましい。水洗浄の方法は後述する。このように第二の層成膜前に水洗浄を行うことで密着性を更に向上させることができる。

#### 【0108】

大気に晒した感光体は、第二の層形成を行う RF 帯の高周波電源を用いた RF プラズマ CVD 法による感光体の堆積装置（第二の成膜炉）に戻され、上部阻止層を含む第二の層の成膜を行う。第二の層の成膜は原料ガスに  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  な



どの炭化水素ガス、必要に応じて $H_2$ など希釈ガスを追加で用いる以外は基本的に第一の層の成膜に準じる。

#### 【0109】

但し、印加する高周波電力は周波数 $1\text{MHz} \sim 50\text{MHz}$ 、例えば $13.56\text{MHz}$ の高周波電力を、高周波マッチングボックス5115を通じてカソード電極5111に供給し高周波グロー放電を生起させる。この放電エネルギーによって成膜炉5110内に導入させた各原料ガスが分解され、基体5112上に所望のシリコン原子を主成分とする第二の層が堆積される。その時、圧力は $13.3\text{Pa} \sim 1330\text{Pa}$ 程度とVHFプラズマCVD法よりも高めに保たれる。

#### 【0110】

第二の層の組成や膜厚は公知のものを使用することができる。上記第二の層と第一の層の間の密着性を向上させるために、第一の層と同様の層を積層した後に第二の層を積層する場合も基本的には上記の操作をあらかじめ行えばよい。

#### 【0111】

さらに、最表面には、Si含有ガス及び炭素含有ガスを用いて、SiC系の表面層を積層する。その場合も基本的には上記の操作を行えばよい。

#### 【0112】

##### <本発明に係わる表面研磨装置>

図7に、本発明の電子写真用感光体の製造工程において、表面加工に際して利用される表面加工装置の一例、具体的には、表面加工として、研磨を行う際に利用される表面研磨装置の一例を示す。図7に示す表面研磨装置の構成例において、加工対象物（円筒状の基体上の堆積膜表面）700は、その表面にa-Siからなる第1の層が堆積された円筒状の基体であり、弾性支持機構720に取り付けられる。図7に示す装置において、弾性支持機構720は、例えば、空気圧ホルダーが利用され、具体的には、ブリジストン社製空気圧式ホルダー（商品名：エアーピック、型番：PO45TCA\*820）が用いられている。加圧弾性ローラ730は、研磨テープ731を巻回して、加工対象物700のa-Si光導電層または中間層表面に押圧させる。研磨テープ731は、送り出しロール732から供給され、巻き取りロール733に回収される。その送り出し速度は、定

量送り出しロール734とキャプスタンローラ735により調整され、また、その張力も調整されている。研磨テープ731には、通常ラッピングテープと呼ばれるものが好適に利用される。a-Si等の非単結晶材料の光導電層層等の第1の層または上部阻止層等の中間層の表面を加工する際、ラッピングテープには、砥粒としてはSiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが用いられる。具体的には、富士フィルム社製ラッピングテープLT-C2000を用いた。加圧弾性ローラ730は、そのローラ部は、ネオプレンゴム、シリコンゴムなどの材質からなり、JISゴム硬度20～80の範囲、より好ましくはJISゴム硬度30～60の範囲とされている。また、ローラ部形状は、長手方向において、中央部の直径が両端部の直径より若干太いものが好ましく、例えば、両者の直径差が0～0.6mmの範囲、より好ましくは、0.2～0.4mmの範囲となる形状が好適である。加圧弾性ローラ730は、回転する加工対象物（円筒状基体上の堆積膜表面）700に対して、加圧圧力0.05MPa～0.2MPaの範囲で加圧しながら、研磨テープ731、例えば、上記のラッピングテープを送り堆積膜表面の研磨を行う。

#### 【0113】

なお、大気中で実施される表面研磨に対しては、前記研磨テープを利用する手段以外に、バフ研磨のような湿式研磨の手段を利用することも可能である。また、湿式研磨の手段を利用する際には、研磨加工後、研磨に利用する液の洗浄除去を施す工程を設けるが、その際、表面を水と接触させ、洗浄する処理を併せて実施することができる。

#### 【0114】

＜本発明に係わる水洗浄装置＞

水洗浄に関しては、例えば特許第2786756号公報などに開示されている。本発明に用いることができる水洗浄装置の一例を図8に示す。

#### 【0115】

図8に示す処理装置は、処理部802と被処理部材搬送機構803よりなっている。処理部802は、被処理部材投入台811、被処理部材洗浄槽821、純水接触槽831、乾燥槽841、被処理部材搬出台851よりなっている。洗浄

槽 821、純水接触槽 831 とともに液の温度を一定に保つための温度調節装置（図示せず）が付いている。搬送機構 803 は、搬送レール 865 と搬送アーム 861 よりなり、搬送アーム 861 は、レール 865 上を移動する移動機構 862、基体 801 を保持するチャッキング機構 863 及びチャッキング機構 863 を上下させるためのエアシリンダー 864 よりなっている。投入台 811 上に置かれた基体 801 は、搬送機構 803 により洗浄槽 821 に搬送される。洗浄槽 821 中の界面活性剤水溶液によりなる洗浄液 822 中で超音波処理されることにより表面に付着している油及び粉体の洗浄が行われる。次に基体 801 は、搬送機構 803 により純水接触槽 831 へ運ばれ、25℃の温度に保たれた抵抗率  $175\text{ k}\Omega\cdot\text{m}$  ( $17.5\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) の純水をノズル 832 から 4.9 MPa の圧力で吹き付けられる。純水接触工程の終わった基体 801 は搬送機構 803 により乾燥槽 841 へ移動され、ノズル 842 から高温の高圧空気を吹き付けられ乾燥される。乾燥工程の終了した基体 801 は、搬送機構 803 により搬出台 851 に運ばれる。

#### 【0116】

<本発明に係わる電子写真装置>

##### (1) コロナ帯電方式の電子写真装置

図 9 はコロナ帯電方式を用いた電子写真装置の一例の概略構成図である。901 は電子写真感光体、902 は主帯電器、903 は画像情報露光装置、904 は現像器、905 は転写帯電器、906 はクリーニング装置、907 は主除電光であり、これらが電子写真感光体 901 の回転方向 (X) に所定の間隔を持って順に設けられている。

#### 【0117】

図 9 のコロナ帯電方式を用いた電子写真装置において、(X) 方向に所定の速度で回転する電子写真感光体 901 はその表面が主帯電器 902 によって一様に帯電され、静電潜像を形成するために静電潜像形成手段 903 により画像情報露光が照射され、現像器 904 によって顕像化される。

#### 【0118】

転写材は、この後電子写真感光体 901 と接し、前記顕像を転写材に転移させ

るための転写帯電器 9 0 5 及び定着器 9 0 8 とを経て複写機外に送り出される。この後、電子写真感光体 9 0 1 はクリーニング装置 9 0 6 によって、その表面がクリーニングされた後、主除電光 9 0 7 によって一様に露光され除電される、という工程を繰り返す。

#### 【 0 1 1 9 】

電子写真感光体 9 0 1 には多くの局在準位が存在するため、光キャリアの一部が局在準位に捕獲されてその走行性が低下したり、或いは光キャリアの再結合確率が低下したりする。その結果、画像情報露光によって生成された光キャリアが、次の帯電工程まで感光体の内部に残留し、帯電時またはそれ以降に局在準位から開放される。その為に、露光部と非露光部で感光体の表面電位に差が生じ、これが最終的に光メモリーに起因する画像形成履歴（以下、ゴーストと称す。）となって現れやすい。

#### 【 0 1 2 0 】

そこで、従来の電子写真感光体 9 0 1 を用いた電子写真装置においては、前記の様なゴーストを消去するために除電光が設けられてきた。除電光光源としては、やみくもに光メモリー消去能力を上げてしまうと帯電能率確保及び電位シフト低減等の点で弊害を生じてしまうため、波長及び光量を厳密にコントロールできる L E D アレイを用いることが一般的である。

#### 【 0 1 2 1 】

しかしながら、近年、小型化・低コスト化の要請により、L E D アレイ等の除電光光源を設けることによるコスト高や、感光体の小径化による感光体周りのスペース不足が問題となり、除電光光源を設けることが困難になってきた。

#### 【 0 1 2 2 】

又、従来の帯電方式の主流であったコロナ帯電方式は、直径 5 0 ～ 1 0 0  $\mu$  m 程度の金属ワイヤーに 5 ～ 1 0 k V 程度の高電圧を印加、雰囲気電離し、対向物に帯電を付与する方法であり、その帯電過程においては、ワイヤー自身も汚れを吸着し、定期的な清掃、交換が必要とされた。

#### 【 0 1 2 3 】

更に、コロナ帯電方式においては、とくに高湿環境下において、画像流れが発

生することがあった。画像流れは、電子写真感光体 9 0 1 表面にコロナ帯電器より発生するオゾン生成物が吸着し、更に空気中の水分によりオゾン生成物のイオン化が引き起こされ、その結果、感光体表面が低抵抗化して電荷が横流れし、画質が劣化する現象である。

#### 【 0 1 2 4 】

高硬度で摩耗量の少ない電子写真感光体 9 0 1 においては、オゾン生成物が蓄積されやすく、画像流れが発生しやすかった。そこで、従来、電子写真感光体 9 0 1 を用いる電子写真装置においては、感光体ヒーターを搭載し、感光体自体を加熱することで、表面から水分を除去し、画像流れを防止してきた。

#### 【 0 1 2 5 】

しかしながら、近年、消費電力低減の観点から、オゾン生成物の発生を抑制することで、感光体ヒーターを必要としない画像形成装置が望まれている。

#### 【 0 1 2 6 】

又、こうした画像流れの元凶であるオゾンは、従来、オゾン除去フィルターで分解無害化して排出していた。しかしながら、近年、環境面からも帯電時に発生するオゾン生成物を低減する手段が求められている。

#### 【 0 1 2 7 】

こうした状況から、近年、被帯電体の帯電手段として、コロナ帯電器に比べて低オゾン・低電力等の利点がある接触帯電装置が多く提案され、また実用化されてきた。

### (2) 接触帯電方式の電子写真装置

図 1 0 は接触帯電方式を用いた電子写真装置の一例の概略構成図である。この電子写真装置は、転写残トナーを再利用するためにクリーニング工程を取り除き、現像工程で接触帯電方式により転写残トナーを回収するようにしたものである。

#### 【 0 1 2 8 】

接触帯電方式を用いた電子写真装置は、電子写真感光体 1 0 0 1 等の被帯電体に、ブレード型、ローラー型（帯電ローラー）、ファーブラシ型、磁気ブラシ型等の導電性の帯電部材を接触させ、この帯電部材（以下、接触帯電部材と記す）

に所定の帯電バイアスを印加して被帯電面を所定の極性・電位に帯電させるものである。

#### 【0129】

接触帯電の帯電機構には、(1)放電帯電機構と(2)注入帯電機構の2種類の帯電機構が混在しており、どちらが支配的であるかにより各々の特性が現れる。1001は像担持体(被帯電体)としての回転ドラム型の電子写真感光体である。

#### 【0130】

本実施例の複写機は反転現像を用いており、電子写真感光体1001は直径108mmの負極性電子写真感光体であり、矢印の方向に300mm/secの周速度をもって回転駆動される。

#### 【0131】

1002aは電子写真感光体1001に所定の押圧力をもって接触させて配設した可撓性の接触帯電部材としての導電性弾性ローラー(帯電ローラー)である。(A)は電子写真感光体1001と帯電ローラー1002aとの帯電ニップ部である。

#### 【0132】

この帯電ローラー1002aには予めその外周面に帯電促進粒子(M)をコートして担持させてあり、帯電ニップ部(A)には帯電促進粒子(M)が存在している。

#### 【0133】

帯電ローラー1002aは、本実施例においては、帯電ニップ部において電子写真感光体1001の回転方向と逆方向(カウンター)に100%の周速で回転駆動され、電子写真感光体1001の面に対して速度差を持って接触する。そして、この帯電ローラー1002aに帯電バイアス電源から所定の帯電バイアスが印加される。これにより回転した電子写真感光体1001の外周面が注入帯電方式で所定の極性・電位に一樣に接触帯電処理される。本実施例では帯電ローラー1002aには電子写真感光体1001の外周面がほぼ-400Vに一樣に帯電処理されるように、帯電バイアス電源S1から帯電バイアスを印加する。

## 【0134】

1003はレーザーダイオード・ポリゴンミラー等を含むレーザービームスキャナ（画像情報露光装置）である。この画像情報露光装置1003は目的の画像情報の時系列電気デジタル画素信号に対応して強度変調されたレーザー光を出力し、該レーザー光でもって上記回転した電子写真感光体1001の一様帯電面を走査露光（L）する。この走査露光により回転した電子写真感光体1001の面に目的の画像情報に対応した静電潜像が形成される。

## 【0135】

静電潜像形成手段に用いる光源は、LEDアレイであっても良く、この場合は、目的の画像情報に対応する位置のLEDを点灯し、電子写真感光体1001の面に静電潜像を形成する。

## 【0136】

また、本実施例の複写機では、露光手段は静電潜像形成手段に用いる光源のみであり、除電光は設けていない。1004は現像器である。回転した電子写真感光体1001に形成された静電潜像は、現像器1004によりトナー像として現像される。1005は接触転写手段としての中抵抗の転写ローラーであり、電子写真感光体1001に所定に圧接させて転写ニップ部（A）を形成させてある。この転写ニップ部（A）に不図示の給紙部から所定のタイミングで被記録体としての転写材（P）が給紙され、かつ転写ローラー1005に所定の転写バイアス電圧が印加されることで、電子写真感光体1001側の現像剤像が転写ニップ部（A）に給紙された転写材（P）の面に、静電気力と押圧力にて順次に転写されていく。1008は熱定着方式等の定着装置である。電子写真感光体1001側の現像剤像の転写を受けた転写材は回転した電子写真感光体1001の面から分離されてこの定着装置1008に導入され、現像剤像の定着を受けて画像形成物（プリント、コピー）として装置外へ排出される。

## 【0137】

本実施例の複写機は、電子写真感光体1001、接触帯電部材1002、現像器1004の3つのプロセス機器をカートリッジケースに包含させて複写機本体に対して一括して着脱自在のカートリッジ（C）としてある。カートリッジ化す

るプロセス機器の組み合わせ等は上記に限られるものではない。

#### 【0138】

本実施例における接触帯電部材1002としての帯電ローラー1002aは芯金上にゴムあるいは発泡体の中抵抗層を形成することにより作成される。中抵抗層は樹脂（例えばウレタン）、導電性粒子（例えばカーボンプラック）、硫化剤、発泡剤等により処方され、芯金の上にローラー状に形成した。その後、必要に応じて表面を研磨した。

#### 【0139】

本実施例の帯電ローラー1002aのローラー抵抗を測定したところ100K $\Omega$ であった。ローラー抵抗は、帯電ローラー1002aの芯金に総圧1Kgの加重がかかるよう直径30mmのアルミ基体に帯電ローラー1002aを圧着した状態で、芯金とアルミ基体との間に100Vを印加し、計測した。

#### 【0140】

ここで、接触帯電部材である帯電ローラー1002aは電極として機能することが重要である。

#### 【0141】

つまり、弾性を持たせて被帯電体との十分な接触状態を得ると同時に、移動する被帯電体を充電するに十分低い抵抗を有する必要がある。一方では被帯電体にピンホールなどの低耐圧欠陥部位が存在した場合に電圧のリークを防止する必要がある。被帯電体として電子写真用感光体を用いた場合、十分な帯電性と耐リークを得るには $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7 \Omega$ の抵抗が望ましい。

#### 【0142】

帯電ローラー1002aの表面は帯電促進粒子(M)を保持できるようミクロな凹凸があるものが望ましい。

#### 【0143】

前記帯電ローラー1002aの硬度は、硬度が低すぎると形状が安定しないために被帯電体との接触性が悪くなり、高すぎると被帯電体との間に帯電ニップ部(A)を確保できないだけでなく、被帯電体表面へのミクロな接触性が悪くなるので、アスカー硬度で25度から50度が好ましい範囲である。



## 【0144】

前記帯電ローラー1002aの材質としては、弾性発泡体に限定するものではなく、弾性体の材料として、EPDM、ウレタン、NBR、シリコンゴムや、IR等に抵抗調整のためにカーボンブラックや金属酸化物等の導電性物質を分散したゴム材や、またこれらを発泡させたものがあげられる。

## 【0145】

又、特に導電性物質を分散せずに、イオン導電性の材料を用いて抵抗調整をすることも可能である。

## 【0146】

前記帯電ローラー1002aは被帯電体としての電子写真感光体1001に対して弾性に抗して所定の押圧力で圧接させて配設し、本実施例では幅数mmの帯電ニップ部(A)を形成させてある。

## 【0147】

本実施例では、帯電促進粒子(M)として、比抵抗が $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 、平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$ の導電性酸化亜鉛粒子を用いた。帯電促進粒子(M)は、一次粒子の状態で存在するばかりでなく、二次粒子の凝集した状態で存在することもある問題はない。どのような凝集状態であれ、凝集体として帯電促進粒子(M)としての機能が実現できればその形態は重要ではない。

## 【0148】

粒径は粒子が凝集体を構成している場合は、その凝集体としての平均粒径として定義した。粒径の測定には、光学あるいは電子顕微鏡による観察から、100個以上抽出し、水平方向最大弦長をもって体積粒度分布を算出し、その50%平均粒径をもって決定した。

## 【0149】

前記帯電促進粒子(M)の抵抗値が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であると帯電性が損なわれた。そのため、抵抗値が $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である必要があり、さらに好ましくは $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である必要がある。

## 【0150】

本実施例では $1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ のものを用いた。抵抗測定は、錠剤法により

測定し正規化して求めた。即ち、底面積  $2.26 \text{ cm}^2$  の円筒内に約  $0.5 \text{ g}$  の粉体試料を入れ上下電極に  $15 \text{ kg}$  の加圧をおこなうと同時に  $100 \text{ V}$  の電圧を印加し抵抗値を計測し、その後正規化して比抵抗を算出した。

#### 【0151】

前記帯電促進粒子 (M) は潜像露光時に妨げにならないよう、白色または透明に近いことが望ましく、よって非磁性であることが好ましい。更に、帯電促進粒子 (M) が電子写真感光体 1001 上から記録材に一部転写されてしまうことを考えるとカラー記録では無色、あるいは白色のものが望ましい。

#### 【0152】

又、粒径も現像剤の粒径に対して、 $1/2$  以下程度でないと画像露光を遮ることがあった。そのため帯電促進粒子 (M) の粒径は現像剤の粒径の  $1/2$  よりも小さいことが望ましい。粒径の下限值としては、粒子として安定に得られるものとして  $10 \text{ nm}$  が限界と考えられる。

#### 【0153】

前記帯電促進粒子 (M) の材料としては、本実施例では酸化亜鉛を用いたが、これに限るものではなく、その他、酸化チタンやアルミナなど他の金属酸化物の導電性無機粒子や有機物との混合物、あるいは、これらに表面処理を施したものなど各種導電粒子が使用可能である。

#### 【0154】

又、像担持体である電子写真感光体 1001 と接触帯電部材である帯電ローラー 1002a との帯電ニップ部 (A) に帯電促進粒子 (M) を介在させることで、該粒子の滑剤効果により、摩擦抵抗が大きくてそのままでは電子写真感光体 1001 に対して速度差を持たせて接触させることが困難であった帯電ローラー 1002a であっても、それを電子写真感光体 1001 面に対して無理なく容易に効果的に速度差を持たせて接触させた状態にすることが可能となると共に、前記帯電ローラー 1002a が前記粒子を介して電子写真感光体 1001 面に密に接触してより高い頻度で電子写真感光体 1001 面に接触する構成となる。

#### 【0155】

前記帯電ローラー 1002a と電子写真感光体 1001 との間に十分な速度差

を設けることにより、帯電ローラー 1002a と電子写真感光体 1001 の帯電ニップ部 (A) において帯電促進粒子 (M) が電子写真感光体 1001 に接触する機会を格段に増加させ、高い接触性を得ることができ、帯電ローラー 1002a と電子写真感光体 1001 の帯電ニップ部 (A) に存在する帯電促進粒子 (M) が電子写真感光体 1001 表面を隙間なく摺擦することで電子写真感光体 1001 に電荷を直接注入できるようになり、帯電ローラー 1002a による電子写真感光体 1001 の接触帯電は帯電促進粒子 (M) の介在により注入帯電機構が支配的となる。

#### 【0156】

速度差を設ける構成としては、帯電ローラー 1002a を回転駆動あるいは固定して電子写真感光体 1001 と速度差を設けることになる。好ましくは、帯電ローラー 1002a を回転駆動し、更に、その回転方向は電子写真感光体 1001 表面の移動方向とは逆方向に回転するように構成することが望ましい。従って、従来のローラー帯電等では得られなかった高い帯電効率を得られ、帯電ローラー 1002a に印加した電圧とほぼ同等の帯電電位を電子写真感光体 1001 に与えることができる。

#### 【0157】

よって、接触帯電部材として帯電ローラー 1002a を用いた場合でも、前記帯電ローラー 1002a に対する帯電に必要な印加バイアスは電子写真感光体 1001 に必要な帯電電位相当の電圧で十分であり、放電現象を用いない安定かつ安全な接触帯電方式ないしは、装置を実現することができる。

#### 【0158】

又、帯電ニップ部 (A) や帯電ローラー 1002a の表面に帯電促進粒子 (M) を予め担持させておくことで、プリンター使用の全くの初期より上記の直接帯電性能を支障なく発揮させることができる。

#### 【0159】

又、電子写真感光体 1001 と帯電ローラー 1002a との帯電ニップ部 (A) に十分量の帯電促進粒子 (M) を介在させても、あるいは帯電ローラー 1002a に十分量の帯電促進粒子 (M) を塗布しておいても、装置の使用に伴い帯電

促進粒子（M）が帯電ニップ部（A）や帯電ローラー 1002a から減少したり、帯電促進粒子（M）が劣化したりすることで、帯電性の低下が生じる。

#### 【0160】

そのため、帯電性の低下が生じた際には、帯電ニップ部（A）や帯電ローラー 1002a に対して帯電促進粒子（M）を補給する必要がある。

#### 【0161】

本実施例では、帯電ローラー 1002a の面に帯電促進粒子（M）を供給する帯電促進粒子供給手段を設けてある。

#### 【0162】

帯電促進粒子供給手段は、帯電促進粒子供給部材 1002b、帯電促進粒子供給ブラシ 1002C から構成しており、帯電ローラー 1002a の上側に配設して、帯電促進粒子供給部材 1002b を供給ブラシ 1002C で摺擦することにより、帯電ローラー 1002a に対して帯電促進粒子（M）を補給する。

#### 【0163】

帯電促進粒子供給部材 1002b は、帯電促進粒子（M）をチップ状に結着固化した部材（帯電促進粒子チップ）であり、供給ブラシ 1002c によって白墨や蠟石のように削れることで帯電促進粒子（M）を帯電ローラー 1002a の表面に供給する。

#### 【0164】

前記帯電ローラー 1002a に対する帯電促進粒子供給手段は本実施例に限られるものではなく、その他、例えば、帯電促進粒子（M）を含ませた発泡体あるいはファークラシを帯電ローラーに当接させて配設する手段構成とするなど任意である。

#### 【0165】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき比較例と対照しながら説明する。

#### 〔実施例 1〕

図 6 に示した a-Si 感光体成膜装置（第一の成膜炉）を用いて、表 1 に示した条件で直径 108mm の Al 基体に、第一の層として光導電層まで堆積した。

【0166】

【表1】

ガス種と流量	光導電層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	200
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	400
$\text{PH}_3$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	0
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	0
基体温度 {°C}	240
反応容器内圧 {Pa}	0.7
高周波電力 {W} (105MHz)	500
膜厚 {μm}	25

【0167】

(normal) は (標準状態) における体積を表す。

【0168】

次いで、搬送チャンバーを用いて真空状態で、感光体を図5に示す第二の成膜炉に移し、表2に示した条件で第二の層である上部阻止層と表面層を堆積した。

【0169】

【表 2】

ガス種と流量	上部阻止層	表面層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	200	0
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	0	0
$\text{B}_2\text{H}_6$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	1000	0
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	0	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	200	100
基体温度 {°C}	220	220
反応容器内圧 {Pa}	67	67
高周波電力 {W} (13.56MHz)	300	1000
膜厚 { $\mu\text{m}$ }	0.3	0.5

## 【0170】

以上の手順で得られた感光体は負帯電で用いられる感光体であり、次のように評価した。

## 【0171】

(球状突起数)

得られた感光体の全ての表面を光学顕微鏡で観察した。そして、 $20\mu\text{m}$ 以上の大きさの球状突起の数を数え、 $10\text{cm}^2$ 当たりの個数を調べた。

## 【0172】

得られた結果は、比較例 2 での値を 100%とした場合の相対比較で各感光体をランク付けし分類した。

## 【0173】

◎…35%以上、65%未満

○…65%以上、95%未満

△…95%以上、105%未満

×…105%以上

(画像欠陥)

一次帯電器としてコロナ放電を採用し、また、クリーナーにクリーニングブレードを具える電子写真装置に、本実施例で作製した電子写真用感光体を装着して画像形成を行った。具体的には、キヤノン製 G P 6 0 5 (プロセススピード 3 0 0 mm/sec、イメージ露光) をベースに負帯電が可能のように改造し、トナーをネガトナーに変更した複写機を試験用電子写真装置として用い、A 3 サイズの白紙原稿を複写した。こうして得られた画像を観察し、直径 0. 3 mm 以上の球状突起に起因する黒ポチの個数を数えた。

#### 【0 1 7 4】

得られた結果は、比較例 2 での値を 1 0 0 % とした場合の相対比較でランク付けを行った。

#### 【0 1 7 5】

◎… 3 5 % 以上、6 5 % 未満

○… 6 5 % 以上、8 5 % 未満

△… 8 5 % 以上、9 5 % 未満

×… 9 5 % 以上、1 0 5 % 未満

(帯電能)

電子写真感光体を電子写真装置に設置し、帯電器に - 6 k V の高電圧を印加しコロナ帯電を行い、現像器位置に設置した表面電位計により電子写真感光体の暗部表面電位を測定する。

#### 【0 1 7 6】

得られた結果は、比較例 2 での値を 1 0 0 % とした場合の相対評価でランク付けを行った。

#### 【0 1 7 7】

◎… 1 1 5 % 以上

○… 1 0 5 % 以上、1 1 5 % 未満

△… 9 5 % 以上、1 0 5 % 未満

×… 9 5 % 未満

(残留電位)

電子写真感光体を、一定の暗部表面電位 (例えば 4 5 0 V) に帯電させる。そ

して直ちに一定光量の比較的強い光（例えば  $1.5 \text{ Lx} \cdot \text{sec}$ ）を照射する。  
この時、現像器位置に設置した表面電位計により電子写真用光感光体の残留電位を測定する。

#### 【0178】

得られた結果は、比較例 2 での値を 100%とした場合の相対評価でランク付けを行った。

#### 【0179】

- ◎…85%未満
- …85%以上、95%未満
- △…95%以上、105%未満
- ×…105%以上

（電位均一性）

電子写真感光体を、一定の暗部表面電位（例えば  $450 \text{ V}$ ）に帯電させる。そして直ちに一定光量の光（例えば  $0.5 \text{ Lx} \cdot \text{sec}$ ）を照射する。この時、現像器位置に設置した表面電位計により電子写真用光感光体のドラム軸方向中央部の表面電位をおよそ  $200 \text{ V}$ になるように、光量を調節する。そして、周方向の電位分布及び、ドラム軸方向の電位分布を測定し、最大値－最小値の値を計算する。

#### 【0180】

得られた結果は、比較例 2 での値を 100%とした場合の相対評価でランク付けを行った。

#### 【0181】

- ◎…95%未満
- …95%以上、105%未満
- △…105%以上、110%未満
- ×…110%以上

（生産時間）

1本の感光体当たりの生産時間を計算した。なお、図6に示したVHF方式の堆積装置は、1回に8本の電子写真感光体が生産できる。また図5に示したRF



方式の堆積装置は1回に1本とした。

【0182】

比較例1での値を100%とした場合の相対評価でランク付けを行った。

【0183】

◎…85%未満

○…85%以上、95%未満

△…95%以上、105%未満

×…105%以上

【0184】

以上の方法で総合評価を行なった。結果を比較例1、2、と共に表4に示す。

[比較例1] (RF方式で連続して層を堆積。基体の取り出し工程(第2ステップ)無し:表面層a-C)

図5に示した第一の成膜炉を用いて、直径108mmの円筒状Al基体に、表3に示した条件で第一の層である光導電層を堆積し、第2ステップの工程を経ずに、そのまま続けて第二の層である上部阻止層と表面層を堆積した。

【0185】

以上のように作製した負帯電用感光体を実施例1と同様に評価し、結果を表4に示した。

【0186】

【表 3】

ガス種と流量	光導電層	上部阻止層	表面層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	400	200	0
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	400	0	0
$\text{B}_2\text{H}_6$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	0	1000	0
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	0	0	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	0	200	100
基体温度 {°C}	240	220	220
反応容器内圧 {Pa}	67	67	67
高周波電力 {W} (13.56MHz)	500	300	1000
膜厚 {μm}	25	0.3	0.5

## 【0187】

【比較例 2】 (第 1 ステップでは VHF 方式、第 2 ステップでは RF 方式を使用  
: 上部阻止層 (TBL) 無し : 表面層 a-C)

実施例 1 と同様に図 6 に示した a-Si 感光体成膜装置を用いて、表 1 に示した条件で直径 108 mm の円筒状 A1 基体に第一の層である光導電層を堆積し、次いで、堆積済みの感光体を一旦成膜炉から取り出した後、感光体を図 5 で示す第二の成膜炉に戻した。本比較例では、表 2 に示す第二の層の上部阻止層を設けずに、表面層のみを積層した。

## 【0188】

以上のように作製した負帯電用感光体は実施例 1 と同様に評価し、結果を表 4 に示した。

## 【0189】

【表 4】

		実施例 1	比較例 1	比較例 2
評価	球状突起数	△	△	△
	画像欠陥	○	△	△
	帯電能	◎	◎	△
	残留電位	◎	◎	△
	電位均一性	◎	◎	○
	コスト	◎	◎	◎

## 【0190】

表 4 から分かるように、本発明の感光体は球状突起数が比較例 1 および 2 と同等レベルであっても、画像欠陥であるポチの数は非常に改善することが分かる。

## 【0191】

比較例 1 では、第一の層及び第二の層の積層に続けて R F 方式を採用すると、成長機構が同じであり、ほとんど画像欠陥が減少しない。そのためにポチの低減効果が小さく現れている。また、比較例 2 では、V H F 方式で第一の層の積層後、R F 方式によって第二の層を積層させているが、上部阻止層が無いためにほとんど画像欠陥が減少しない。

## 【0192】

特に、上部阻止層を設けることで帯電能、残留電位は改善し、画像欠陥が減少していることがわかる。

## 【実施例 2】

図 6 に示した第一の成膜炉を用いて、表 5 に示した条件で直径 108 mm の円筒状 A1 基体に、第一の層として光導電層まで成膜した感光体を製造した。

## 【0193】

【表 5】

ガス種と流量	下部阻止層	光導電層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	150	150
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	150	150
$\text{B}_2\text{H}_6$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	500	0.3
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	10	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	0	0
基体温度 {°C}	200	200
反応容器内圧 {Pa}	0.8	0.8
高周波電力 {W} (105MHz)	300	300
膜厚 {μm}	3	30

## 【0194】

次いで、その状態で搬送チャンバーを用いて真空状態で、図5に示した第二の成膜炉に移し、表6に示した条件で第二の層である上部阻止層を堆積した。

## 【0195】

以上の手順で作製した感光体は正帯電で用いられる感光体であり、評価にはキヤノン製GP605をベースにした複写機を試験用電子写真装置として用い、実施例1と同様の手順で評価し、結果を表8に示した。

## 【0196】

【表 6】

ガス種と流量	上部阻止層	表面層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	200	0
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	0	0
$\text{PH}_3$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	1000	0
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	0	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	200	100
基体温度 {°C}	240	240
反応容器内圧 {Pa}	67	67
高周波電力 {W} (13.56MHz)	300	1000
膜厚 {μm}	0.3	0.5

【0197】

[実施例 3]

実施例 2 と変えて、第一の成膜炉から感光体を取り出し大気に晒した。その後、第二の成膜炉に移して、第二の層を堆積させた。

【0198】

【表 7】

		実施例 2	実施例 3
評価	球状突起数	△	△
	画像欠陥	○	○
	帯電能	◎	◎
	残留電位	◎	◎
	電位均一性	◎	◎
	コスト	◎	◎

【0199】

表 7 から分かるように、本発明の効果は、高真空成膜方式の第一の成膜炉から感光ドラムを移して RF 方式の第二の成膜炉で成膜することで得られることが分かる。第一の成膜炉から第二の成膜炉に感光体を移す際に、真空中で移しても良いし、大気に晒しても良い。

## 〔実施例 4〕

図 6 に示した第一の成膜炉を用いて、表 1 に示した条件で直径 108 mm の円筒状 A1 基体に、第一の層として光導電層まで堆積した感光体を製造した。次に、光導電層まで堆積した感光体を一旦、成膜炉から取り出し、実施例 1 で示した様に、感光体表面を顕微鏡で観察し球状突起の数を数え、ランク分けを行った。

## 【0200】

その後、球状突起のランクが△及び×のものを選び、夫々の感光体を図 5 に示した第二の成膜炉に設置して、次に、表 2 に示した条件により、上部阻止層、表面層を積層した。

## 〔実施例 5〕

実施例 4 で第一の層として光導電層まで堆積した感光体で球状突起のランクが△及び×のものを選び、夫々の感光体を図 5 に示した第二の成膜炉に設置して、次に、表 8 に示した条件により、上部阻止層、及び従来の SiC 系表面層を積層した。

## 【0201】

【表 8】

ガス種と流量	上部阻止層	表面層
SiH <sub>4</sub> {ml/min (normal)}	200	20
H <sub>2</sub> {ml/min (normal)}	0	0
PH <sub>3</sub> {ppm} (対 SiH <sub>4</sub> )	1000	0
NO {ml/min (normal)}	0	0
CH <sub>4</sub> {ml/min (normal)}	200	700
基体温度 {°C}	240	240
反応容器内圧 {Pa}	67	67
高周波電力 {W} (13.56 MHz)	300	280
膜厚 {μm}	0.3	0.5

## 【0202】

こうして作成した感光体を、実施例 1 と同様の手順で評価し、結果を合わせて表 9 に示した。

【0203】

【表 9】

		実施例 4				実施例 5			
		堆積前		堆積後		堆積前		堆積後	
評 価	球状突起数	△	×	△	×	△	×	△	×
	画像欠陥	△	×	◎	○	△	×	○	△
	帯電能	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	残留電位	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	電位均一性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	コスト	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0204】

堆積前：上部阻止層と表面層堆積前の評価

堆積後：上部阻止層と表面層堆積後の評価

表 9 に示したように、上部阻止層と表面層堆積後の感光体では、堆積前の感光体に比べ画像欠陥が改善できる。更に、表面層に a-C:H 表面層を用いる事によって、従来表面層を用いた場合に比べ画像欠陥が悪いレベルであっても大きく改善できる結果となった。

【実施例 6】

図 6 に示した第一の成膜炉を用いて、表 10 に示した条件で直径 108 mm の円筒状 A1 基体に、第一の層として下部阻止層と光導電層まで堆積した感光体を製造した。

【0205】

【表 10】

ガス種と流量	下部阻止層	光導電層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	200	200
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	0	0
$\text{PH}_3$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	1500	1.0
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	10	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	0	0
基体温度 {°C}	200	200
反応容器内圧 {Pa}	0.8	0.8
高周波電力 {W} (105MHz)	1000	2000
膜厚 {μm}	3	30

## 【0206】

次いで、堆積済みの感光体を一旦成膜炉から大気中に取り出し、その後に感光体を図5に示した第二の成膜炉に戻し、表11に示した条件で第二の層である上部阻止層と表面層を堆積した。

## 【0207】



【表 11】

ガス種と流量	上部阻止層	表面層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	150	0
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	0	0
$\text{B}_2\text{H}_6$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	3000	0
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	0	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	150	100
基体温度 {°C}	240	200
反応容器内圧 {Pa}	50	48
高周波電力 {W} (13.56MHz)	350	1000
膜厚 {μm}	0.5	0.5

## 【0208】

以上の手順で作製した負帯電用感光体は実施例 1 と同様に評価した。結果は実施例 7 の結果と共に表 12 に示した。

## 【実施例 7】

図 6 に示した第一の成膜炉を用いて、表 11 に示した条件で直径 108 mm の円筒状 A1 基体に、第一の層として下部阻止層と光導電層まで堆積した感光体を製造した。

## 【0209】

次いで、堆積済みの感光体を一旦成膜炉から取り出した。本実施例では、このとき、図 7 に示した研磨装置を用いて表面を研磨し、球状突起の突起部分の平坦化を行った。次に図 8 に示した水洗浄装置により、感光体を洗浄した。その後、感光体を図 5 に示した第二の成膜炉に移し、表 12 に示した条件で第二の層である上部阻止層と表面層を堆積した。

## 【0210】

以上の手順で作製した負帯電用感光体は実施例 1 と同様に評価した。結果を実施例 5 と共に表 12 に示す。

【0211】

【表12】

		実施例 6	実施例 7
評価	球状突起数	△	△
	画像欠陥	○	◎
	帯電能	◎	◎
	残留電位	◎	◎
	電位均一性	◎	◎
	コスト	◎	◎

【0212】

表12から、負帯電用感光体であっても、本発明の効果は同様に得られることが分かる。

【0213】

また、球状突起の突起部分を平坦化した後に第二の層を積層する方がより画像欠陥低減効果が高まることが判明した。

【実施例8】

図6に示した第一の成膜炉を用いて、表13に示した条件で直径108mmの円筒状A1基体に、第一の層として下部阻止層と光導電層まで堆積した感光体を製造した。

【0214】

【表 13】

ガス種と流量	下部阻止層	光導電層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	120	500
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	360	1000
$\text{PH}_3$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	3000	0.5
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	5	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	0	0
基体温度 {°C}	290	290
反応容器内圧 {Pa}	0.6	0.7
高周波電力 {W} (105MHz)	400	700
膜厚 {μm}	5	30

## 【0215】

次いで、堆積済みの感光体を一旦成膜炉から取り出し、図8に示した水洗浄装置により、感光体を洗浄した。その後、感光体を図5に示した第二の成膜炉に戻し、表14に示した条件で第二の層である上部阻止層と表面層を堆積した。本実施例においては、上部阻止層の成膜時間を変化させることで上部阻止層の膜厚を変化させた感光体A～Fを作成した。

## 【0216】

【表 14】

ガス種と流量	上部阻止層	表面層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	150	0
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	0	0
$\text{B}_2\text{H}_6$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	10000	0
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	0	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	500	100
基体温度 {°C}	240	240
反応容器内圧 {Pa}	80	80
高周波電力 {W} (13.56MHz)	300	100
膜厚 { $\mu\text{m}$ }	0.001~2	0.5

## 【0217】

以上の手順で得られた負帯電用感光体は実施例 1 と同様の手順で評価すると共に、更に球状突起の大きさの評価を行った。得られた感光体の表面全体を光学顕微鏡で観察し、最も大きい球状突起の直径を調べた。その結果、本実施例の製造条件においては、いずれの感光体においても  $100\mu\text{m}$  であることが判明した。こうして得られた最大球状突起の直径に対して、上部阻止層の膜厚の比を求めた。

## 【0218】

評価結果を表 15 に示す。表 15 から分かるように、本発明の画像欠陥低減効果を得るためには、上部阻止層の膜厚は最大球状突起の直径の  $1 \times 10^{-4}$  倍以上の膜厚が好適であることが分かる。また、感光体 F については、画像欠陥低減効果は十分に得られたが、上部阻止層が厚くなりすぎ、感度低下が見られた。従って、膜厚の上限は  $1\mu\text{m}$  以下に抑えることが望ましいことが分かる。また、第 2 の層を堆積する前に水洗浄装置により洗浄を行うことにより、より密着性が向上した。

## 【0219】

【表 15】

		実施例 8					
ドラム番号		A	B	C	D	E	F
上部阻止層の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )		0.001	0.005	0.01	0.1	1	2
最大球状突起の直径に対する上部阻止層の膜厚比		$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-2}$	$2 \times 10^{-1}$
評価	球状突起数	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$	$\Delta$
	画像欠陥	$\Delta$	$\Delta$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
	帯電能	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
	残留電位	$\bigcirc$	$\bigcirc$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$
	電位均一性	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$	$\bigcirc$
	コスト	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\odot$	$\bigcirc$

【0220】

[実施例 9]

図 6 に示した第一の成膜炉を用いて、表 16 に示した条件で直径 108 mm の円筒状 A1 基体に、第一の層として下部阻止層と光導電層まで堆積した感光体を製造した。

【0221】

【表 16】

ガス種と流量	下部阻止層	光導電層
$\text{SiH}_4$ {ml/min (normal)}	100	100
$\text{H}_2$ {ml/min (normal)}	300	600
$\text{PH}_3$ {ppm} (対 $\text{SiH}_4$ )	300	0
$\text{NO}$ {ml/min (normal)}	5	0
$\text{CH}_4$ {ml/min (normal)}	0	0
基体温度 { $^{\circ}\text{C}$ }	260	260
反応容器内圧 {Pa}	0.6	0.8
高周波電力 {W} (105 MHz)	500	800
膜厚 { $\mu\text{m}$ }	3	25

## 【0222】

次いで、感光体を成膜炉から取り出し、図8に示した水洗浄装置で感光体の洗浄を行った。図5に示した第二の成膜炉に感光体を戻した後に成膜炉を真空引きし、引き続いて、表17に示した条件で第二の層である上部阻止層と表面層を堆積した。本実施例においては、原料ガスである $B_2H_6$ の濃度を変化させることで、上部阻止層に含有される第13族原子であるB（ボロン）の含有率を変化させた感光体G～Lを作成した。

## 【0223】

【表17】

ガス種と流量	上部阻止層	表面層
$SiH_4$ {ml/min (normal)}	100	50
$H_2$ {ml/min (normal)}	0	0
$B_2H_6$ {ppm} (対 $SiH_4$ )	変化	0
NO {ml/min (normal)}	0	0
$CH_4$ {ml/min (normal)}	500	500
基体温度 {°C}	240	240
反応容器内圧 {Pa}	70	70
高周波電力 {W} (13.56MHz)	300	100
膜厚 {μm}	0.3	0.5

## 【0224】

以上の手順で得られた負帯電感光体は実施例1と同様の手順で評価した。評価後、それぞれの感光体を切り出し、SIMS分析（2次イオン質量分析）を行い、上部阻止層中のB（ボロン）含有率を調べた。

## 【0225】

評価結果を表18に示す。表18から分かるように、上部阻止層のB（ボロン）含有率は100原子ppmから30000原子ppmが適していることが分かる。また、第二の層を堆積する前に水洗浄装置により洗浄を行うことで、より密

着性が向上した。

【0226】

【表18】

		実施例 9					
ドラム番号		G	H	I	J	K	L
上部阻止層中の B含有率 (原子 ppm)		80	100	1000	10000	30000	35000
評価	球状突起数	△	△	△	△	△	△
	画像欠陥	△	○	○	○	○	△
	帯電能	△	◎	◎	◎	◎	△
	残留電位	△	◎	◎	◎	◎	△
	電位均一性	○	◎	◎	◎	◎	○
	コスト	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0227】

[実施例 10]

図6に示した第一の成膜炉を用いて、表1に示した条件で直径108mmの円筒状A1基体に、第一の層として光導電層まで堆積した感光体を製造した。次に、光導電層まで堆積した感光体を一旦成膜炉から取り出し、実施例1で示した様に、感光体表面を顕微鏡で観察し球状突起の数を数え、ランク分けを行った。

【0228】

その後、球状突起のランクが△及び×のものを選び、夫々の感光体を図7に示した研磨装置を用いて表面を研磨し、球状突起の突起部分の平坦化を行った。このとき、感光体表面が完全に平坦になるまでの研磨時間を測定し、その後、同様の研磨条件で研磨時間を変化させた感光体を作成した。

【0229】

完全に研磨されるまでの時間を100とした場合、研磨時間が50及び10である感光体を作成し、次に図8に示した水洗浄装置により、感光体を洗浄した。その後、感光体を図5に示した第二の成膜炉に移し、表2に示した条件で第二の層である上部阻止層と表面層を堆積した。

[実施例 11]

実施例 10 と同様の手順で研磨時間を変えた感光体を同様の手順により図 8 に示した水洗浄装置により、感光体を洗浄した。その後、感光体を図 5 に示した第二の成膜炉に移し、表 8 に示した条件により、上部阻止層、及び従来の SiC 系表面層を積層した。

## 【0230】

実施例 10 及び実施例 11 で作成した感光体を、実施例 1 と同様に評価した。結果を表 19 にあわせて示した。

## 【0231】

【表 19】

		実施例 10											
		堆積前						堆積後					
評 価	研磨時間	100	50	10	無し	100	50	10	無し	100	50	10	無し
	球状突起数	△	×	△	×	△	×	△	×	△	×	△	×
	画像欠陥	△	×	△	×	△	×	△	×	◎	◎	◎	◎
	帯電能	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	残留電位	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	電位均一性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	コスト	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
		実施例 11											
		堆積前						堆積後					
評 価	研磨時間	100	50	10	無し	100	50	10	無し	100	50	10	無し
	球状突起数	△	×	△	×	△	×	△	×	△	×	△	×
	画像欠陥	△	×	△	×	△	×	△	×	◎	◎	◎	◎
	帯電能	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	残留電位	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	電位均一性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	コスト	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

## 【0232】

堆積前：上部阻止層と表面層堆積前の評価

堆積後：上部阻止層と表面層堆積後の評価

表 19 に示されるように、第一の成膜炉にて堆積膜形成後、感光体表面を平坦化した後に第二の成膜炉にて上部阻止層、表面層を形成する事により画像欠陥が向上する。



## 【0233】

更に、表面層に a-C:H を用いる事により、感光体表面を完全に平坦化しなくとも画像欠陥のポチレベルは改善されている。これは、表面層を a-C:H にする事により、高さの高い球状突起があっても球状突起と正常部分の界面からの電荷のすり抜けが充分抑えられていると思われる。

## 【実施例 12】

図 6 に示した第一の成膜炉を用いて、表 1 に示した条件で直径 108 mm の円筒状 A1 基体に、第一の層として光導電層まで堆積した感光体を製造した。次いで、搬送チャンバーを用いて真空状態で、感光体を図 5 で示す第二の成膜炉に移し、表 20 に示した条件で第二の層である上部阻止層と表面層を堆積した。

## 【0234】

【表 20】

ガス種と流量	上部阻止層	表面層
SiH <sub>4</sub> {ml/min (normal)}	200	変化
H <sub>2</sub> {ml/min (normal)}	0	0
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> {ppm} (対 SiH <sub>4</sub> )	1000	0
NO {ml/min (normal)}	0	0
CH <sub>4</sub> {ml/min (normal)}	200	100
基体温度 {°C}	220	220
反応容器内圧 {Pa}	67	67
高周波電力 {W} (13.56 MHz)	300	1000
膜厚 {μm}	0.3	0.5

## 【0235】

尚、本実施例においては、原料ガスである SiH<sub>4</sub> の流量を変化させることで、表面層のシリコン原子含有率を変化させた電子写真感光体 (M-1 ~ Y-1) を成膜した。

## 【0236】

以上の手順で得られた負帯電用の電子写真感光体を、図10に示す転写トナーを再利用するためにクリーニング工程を取り除き、現像工程で転写トナーを回収する接触放電方式を用いた電子写真装置に搭載し、以下の評価方法により評価した。

#### 『表面層のシリコン原子含有率』

前記負帯電用の電子写真感光体（M-1～Y-1）の表面層と同条件でシリコンウェハー上にサンプルを作成し、ESCAを用いて、シリコン原子と炭素原子の相対値を測定し、その比率を計算することによってシリコン原子の含有率（シリコン原子と炭素原子の総原子数に対するシリコン原子の比率）を得た。

#### 『帯電器の帯電能力』

A4紙を用いて10万枚通紙耐久を行った。この際、帯電器には一定電圧を印加し、1万枚毎での現像器位置での暗部電位を測定し、耐久による暗部電位の変化を評価した。更に、暗部電位画像がハーフトーン濃度で現像されるように現像バイアスを調整してベタハーフトーン画像を出力し、画像濃度の分布を目視で評価し、次の基準を設けて3段階に評価した。

◎…測定誤差内で暗部電位の変化は認められず、ハーフトーン画像も均一

○…耐久後半で暗部電位の低下が認められ、ハーフトーン画像で若干の濃度ムラが認められる

△…耐久中に徐々に暗部電位が低下し、ハーフトーン画像で濃度ムラが認められる

#### 『帯電器からの吐出し効率』

前記帯電器の帯電能力評価と同時に、ベタ黒後のべた白部分のカブリを1万枚毎に測定した。

#### 【0237】

この際、電子写真感光体上のトナーを粘着テープで剥離し濃度を測定し、帯電器突入前、帯電器通過後のテープ剥離濃度から、濃度差（帯電器前濃度－帯電器後濃度）の帯電器前濃度に対する比率を吐出し効率とし、次の基準を設けて3段階に評価した。

#### 【0238】

尚、図9に示すコロナ帯電方式を用いた電子写真装置では、クリーニング工程を取り入れているために、この評価をおこなえない為に実施していない。

#### 【0239】

◎…吐出し効率50%以上

○…吐出し効率30%以上、50%未満

△…吐出し効率30%未満

#### 『帯電器からの吐出しトナーの帯電量』

ホソカワミクロン社製の帯電量（以下、トリボも併用）測定器「E-SPART ANALYZER MODEL EST-II」を用いて帯電量分布を測定した。測定例を図11に示す。実線が負帯電球形磁性トナー、具体的には重合法で作成した球形度の高いトナー、破線が負帯電非球形磁性トナー、具体的には粉砕法で作成した球形度の低いトナーである。球形磁性トナーの方が帯電量の分布がシャープでかつ帯電量分布がよりマイナスに延びて帯電量が多い事がわかる。帯電量分布の指標として便宜的に平均帯電量を用い、次の基準を設けて3段階に評価した。

#### 【0240】

尚、図9に示すコロナ帯電方式を用いた電子写真装置では、クリーニング工程を取り入れているために、この評価をおこなえない為に実施していない。

#### 【0241】

◎…平均帯電量が充分ネガになっている

○…平均帯電量が若干ネガになっている

△…平均帯電量がほぼプラスマイナス0付近

#### 『カブリ』

A4用紙を用いて1万枚毎にキヤノン製TEST SHEET NA-7（A）（部品番号：FY9-9060A-010）でサンプル画像を出し、白地部分の反射濃度を反射濃度計（マクベス社製RD914）で測定し、次の基準を設けてカブリのレベルを3段階に評価した。カブリとは、コピー画像の白地部分が完全に白とならず、トナーが付着してしまう現象を言う。

◎…測定誤差内で反射濃度の変化は認められず、カブリレベルは良好

○…耐久後半で反射濃度の増加が認められ、カブリが若干認められる

△…耐久中に徐々に反射濃度が増加し、カブリが認められる

『磨耗量』

耐久前後の表面層の膜厚を干渉式膜厚計で測定し、その磨耗量を測定した。

そして、次の基準を設けて 3 段階に評価した。

【 0 2 4 2 】

◎…測定誤差内で磨耗量は検出されず、非常に良好

○…磨耗しているが、軽微であり、良好

△…磨耗量が多い

[実施例 1 3]

実施例 1 2 で得られた負帯電用の電子写真感光体 (M-1 ~ Y-1) を、図 9 に示す転写トナーを現像工程で回収しないコロナ放電方式を用いた電子写真装置に搭載し、実施例 1 2 と同じ評価方法により評価した。その結果を実施例 1 2 の結果と共に表 2 1 に示す。

【 0 2 4 3 】

【表 2 1】

	電子写真装置の帯電方式	電子写真感光体の番号	シリコン原子含有率	帯電能力	吐出し効率	吐出しトナー帯電量	カブリ	磨耗量
実施例 1 2	接触帯電	M-1	0.0	○	○	△	△	◎
		N-1	0.1	○	○	○	○	◎
		O-1	0.2	◎	◎	○	○	◎
		P-1	0.3	◎	◎	◎	◎	◎
		R-1	1.0	◎	◎	◎	◎	◎
		S-1	3.0	◎	◎	◎	◎	◎
		T-1	5.0	◎	◎	◎	◎	◎
		U-1	7.0	◎	◎	◎	◎	◎
		V-1	8.0	◎	◎	◎	◎	◎
		W-1	9.8	◎	◎	◎	◎	◎
		X-1	10	○	○	○	○	○
		Y-1	12	△	△	○	○	○
実施例 1 3	コロナ帯電	M-1	0.0	◎	—	—	◎	◎
		N-1	0.1	◎	—	—	◎	◎
		O-1	0.2	◎	—	—	◎	◎
		P-1	0.3	◎	—	—	◎	◎
		R-1	1.0	◎	—	—	◎	◎
		S-1	3.0	◎	—	—	◎	◎
		T-1	5.0	◎	—	—	◎	◎
		U-1	7.0	◎	—	—	◎	◎
		V-1	8.0	◎	—	—	◎	◎
		W-1	9.8	○	—	—	◎	◎
		X-1	10	○	—	—	◎	○
		Y-1	12	△	—	—	◎	○

【0 2 4 4】

—: 評価できず

表 2 1 から分かるように、本発明の電子写真感光体を図 1 0 に示す転写トナーを再利用するためにクリーニング工程を取り除き、現像工程で転写トナーを回収する接触放電方式を用いた電子写真装置に搭載する場合には、前記表面層のシリコン原子含有率を 0.2 原子% にすることで吐出しトナーのトリボがネガ化するため、カブリが良化することも分かった。又、10 原子% 以下にすることで高い吐出し効率を維持できるため、トナー混入による帯電能力の低下がなくなり、同時に帯電器の寿命を確保できることが分かった。又、炭素原子を母材とする非単結晶材料からなる表面層のシリコン原子含有率を 10 原子% 以下にすることで、磨耗に関して有利であることも分かった。

## 【0245】

又、本発明の電子写真感光体を図9に示すコロナ放電方式を用いた電子写真装置に搭載する場合には、炭素原子を母材とする非単結晶材料からなる表面層のシリコン原子含有率を10原子%以下にすることで、帯電能力、磨耗に関して有利であることも分かった。

## 【0246】

## 【発明の効果】

以上述べたように、第一の成膜炉内で第1の層を積層した後に一旦、成膜炉から取り出し、第2の成膜炉内で上部阻止層を堆積させ、上部阻止層上に表面層を形成することによって、従来球状突起に基づいて発生していた画像欠陥を大幅に改善させることができた。画像欠陥を大幅に改善させることができた。即ち、本発明によれば、電気的特性を犠牲にすることなく解決し、安価に安定して歩留まり良く製造し得る、画像欠陥が少なく高画質の使いやすい電子写真感光体の製造方法及びその電子写真感光体、並びに電子写真装置を提供することができる。

## 【0247】

更に第2ステップにおいて、球状突起の突起部を研磨することにより平坦化した後に第2の層を積層することで、より一層、球状突起を画像に現れにくくすることができる。

## 【0248】

さらに第2ステップと第3ステップの間に感光体を水と接触させるとさらに良い。具体的には、水洗浄を行うことにより、その後表面保護層を堆積した際の密着性が向上し、膜はがれがより起こりにくくなる。

## 【0249】

また、必要に応じて第2ステップで感光体の検査を行うことで、品質不良の感光体については後の工程を省略することができ、全体としてコストの低減を図ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

電子写真感光体の球状突起の一例を示す模式的断面図である。

**【図 2】**

本発明の電子写真感光体の球状突起の一例を示す模式的断面図である。

**【図 3】**

第 2 のステップで表面を研磨した本発明の電子写真感光体の球状突起の一例を示す模式的断面図である。

**【図 4】**

本発明の電子写真感光体の一例を示す模式的断面図である。

**【図 5】**

R F を用いた a - S i 感光体成膜装置の模式的断面図である。

**【図 6】**

V H F を用いた a - S i 感光体成膜装置の模式的断面図である。

**【図 7】**

本発明に用いた表面研磨装置の模式的断面図である。

**【図 8】**

本発明に用いた水洗浄装置の模式的断面図である。

**【図 9】**

コロナ帯電方式を用いた電子写真装置の一例の模式的断面図である。

**【図 1 0】**

接触帯電方式を用いた電子写真装置の一例の模式的断面図である。

**【図 1 1】**

トナーの帯電量分布を測定した結果の一例である。

**【符号の説明】**

- 1 0 1、2 0 1、3 0 1 導電性の表面を有する基体
- 1 0 2、2 0 2、3 0 2 第 1 の層
- 1 0 3、2 0 3、3 0 3 球状突起
- 1 0 4、2 0 4、3 0 4 ダスト
- 1 0 5、2 0 5、3 0 5 上部阻止層
- 1 0 6、3 0 6 球状突起と正常堆積部分の境界
- 2 0 6 a 球状突起と第 1 の層の正常堆積部分との境界

2 0 6 b 上部阻止層表面で観察される球状突起と正常堆積部分との境界

4 0 1 基体

4 0 2 第 1 の層

4 0 3 第 2 の層

4 0 4 下部阻止層

4 0 5 光導電層

4 0 6 上部阻止層

4 0 7 表面層

4 0 8 球状突起

5 1 0 0、6 1 0 0 堆積装置

5 1 1 0、6 1 1 0 反応容器、成膜炉

5 1 1 1、6 1 1 1 カソード電極

5 1 1 2、6 1 1 2 導電性の表面を有する基体

5 1 1 3、6 1 1 3 基体加熱用ヒーター

5 1 1 4、6 1 1 4 ガス導入管

5 1 1 5、6 1 1 5 高周波マッチングボックス

5 1 1 6、6 1 1 6 ガス配管

5 1 1 7 リークバルブ

5 1 1 8、6 1 1 8 メインバルブ

5 1 1 9、6 1 1 9 真空計

5 1 2 0、6 1 2 0 高周波電源

5 1 2 1 絶縁材料

5 1 2 3 受け台

5 2 0 0 ガス供給装置

5 2 1 1～5 2 1 6 マスフローコントローラー

5 2 2 1～5 2 2 6 ボンベ

5 2 3 1～5 2 3 6 バルブ

5 2 4 1～5 2 4 6 流入バルブ

5 2 5 1～5 2 5 6 流出バルブ



5 2 6 0 , 6 2 6 0 補助バルブ  
5 2 6 1 ~ 5 2 6 6 圧力調整器  
6 1 2 0 回転モーター  
6 1 3 0 放電空間  
7 0 0 加工対象物  
7 2 0 弾性支持機構  
7 3 0 加圧弾性ローラ  
7 3 1 研磨テープ  
7 3 2 送り出しロール  
7 3 3 巻き取りロール  
7 3 4 定量送り出しロール  
7 3 5 キャプスタンローラ  
8 0 1 導電性の表面を有する基体  
8 0 2 処理部  
8 0 3 被処理部材搬送機構  
8 1 1 被処理部材投入台  
8 2 1 被処理部材洗浄槽  
8 2 2 洗浄液  
8 3 1 純水接触槽  
8 3 2 ノズル  
8 4 1 乾燥槽  
8 4 2 ノズル  
8 5 1 被処理部材搬出台  
8 6 1 搬送アーム  
8 6 2 移動機構  
8 6 3 チャッキング機構  
8 6 4 エアーシリンダー  
8 6 5 搬送レール  
9 0 1 , 1 0 0 1 電子写真感光体

9 0 2、1 0 0 2 帯電器

1 0 0 2 a 帯電ローラー

1 0 0 2 b 帯電促進粒子供給部材

1 0 0 2 c 帯電促進粒子供給ブラシ

9 0 3、1 0 0 3 画像情報露光装置

9 0 4、1 0 0 4 現像器

9 0 5 a 転写帯電器

1 0 0 5 転写ローラー

9 0 6 クリーニング装置

9 0 7 主除電光

9 0 8、1 0 0 8 定着装置

A 転写ニップ

C カートリッジ

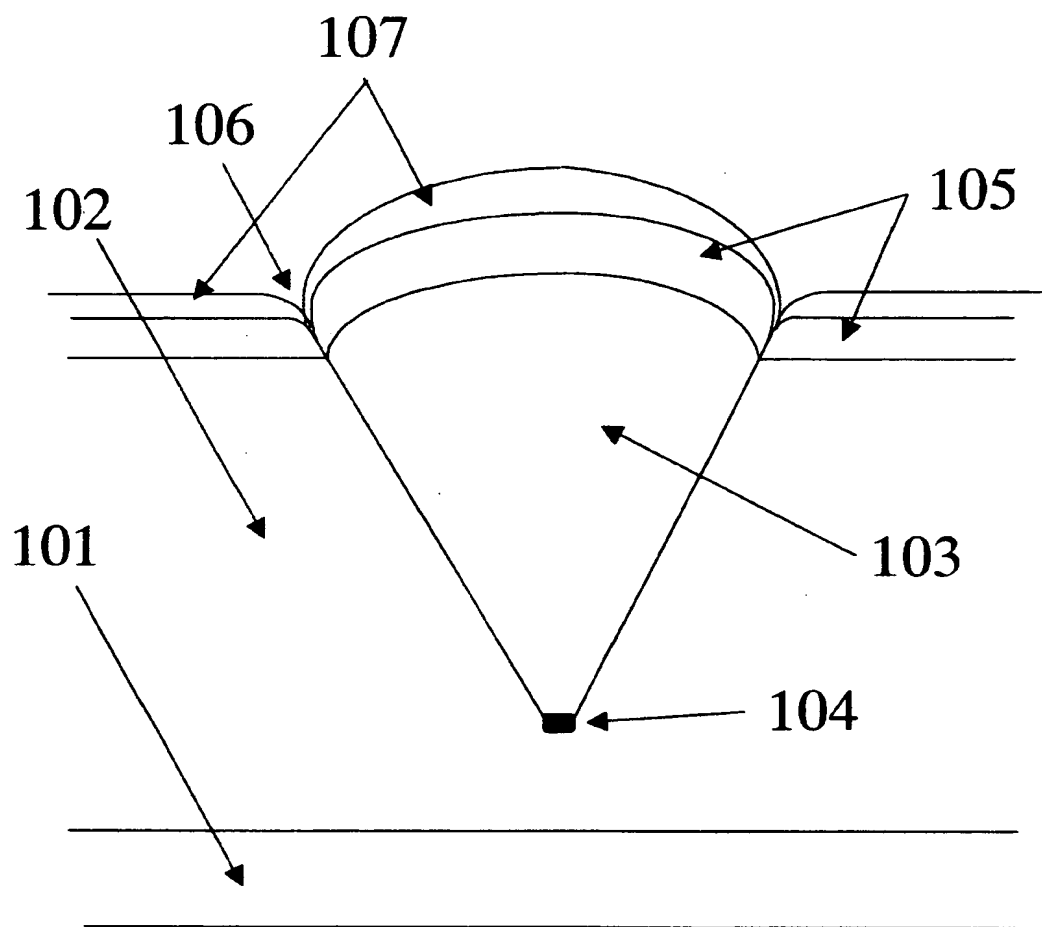
M 帯電促進粒子

P 転写ニップ部

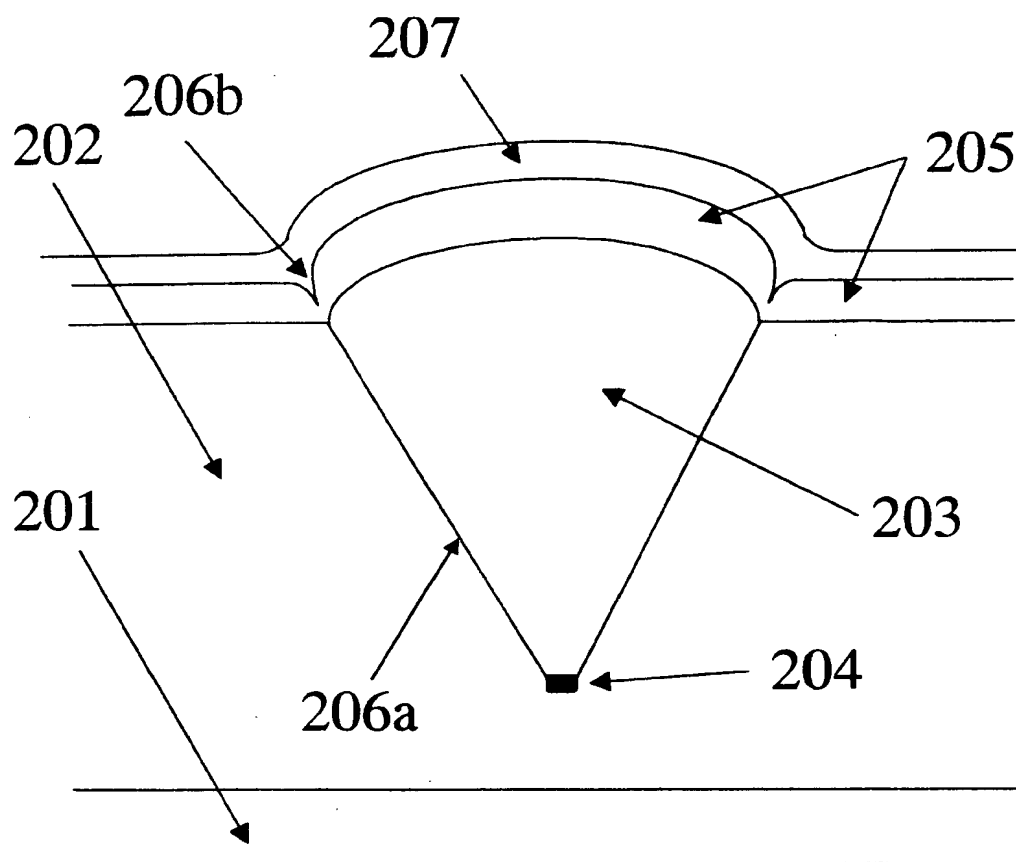
L 走査露光

【書類名】 図面

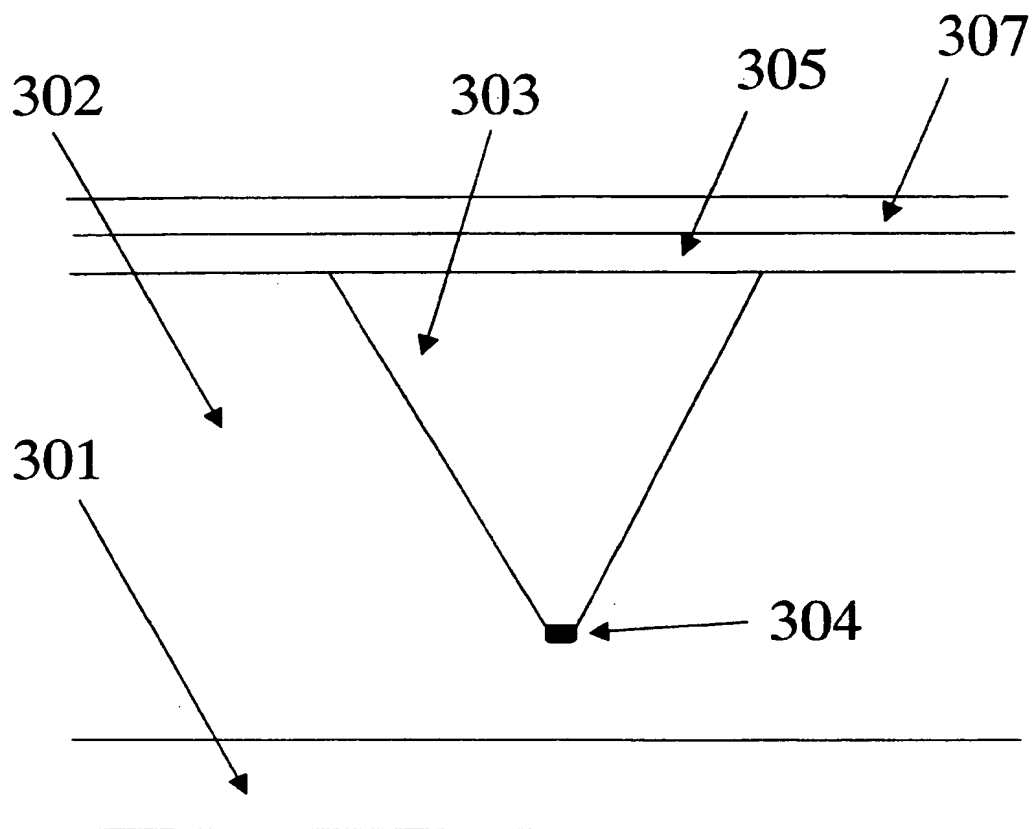
【図 1】



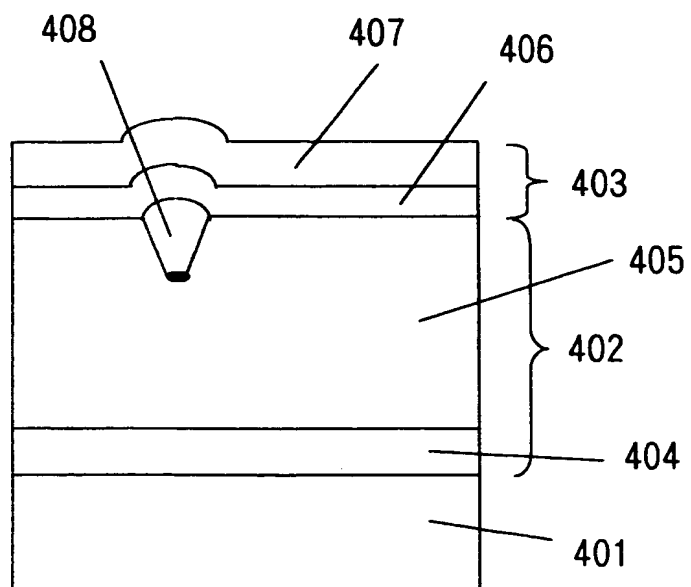
【図 2】



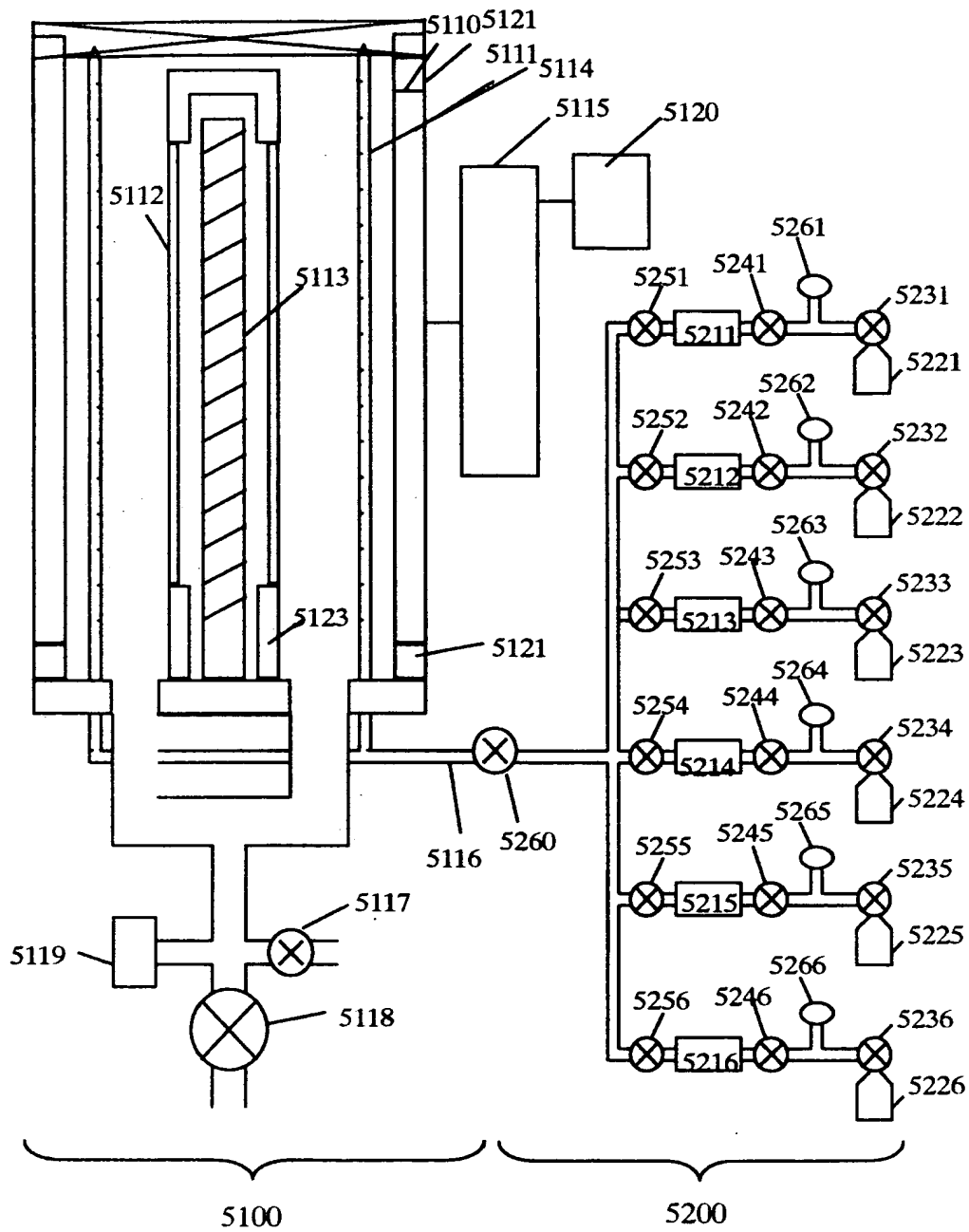
【図 3】



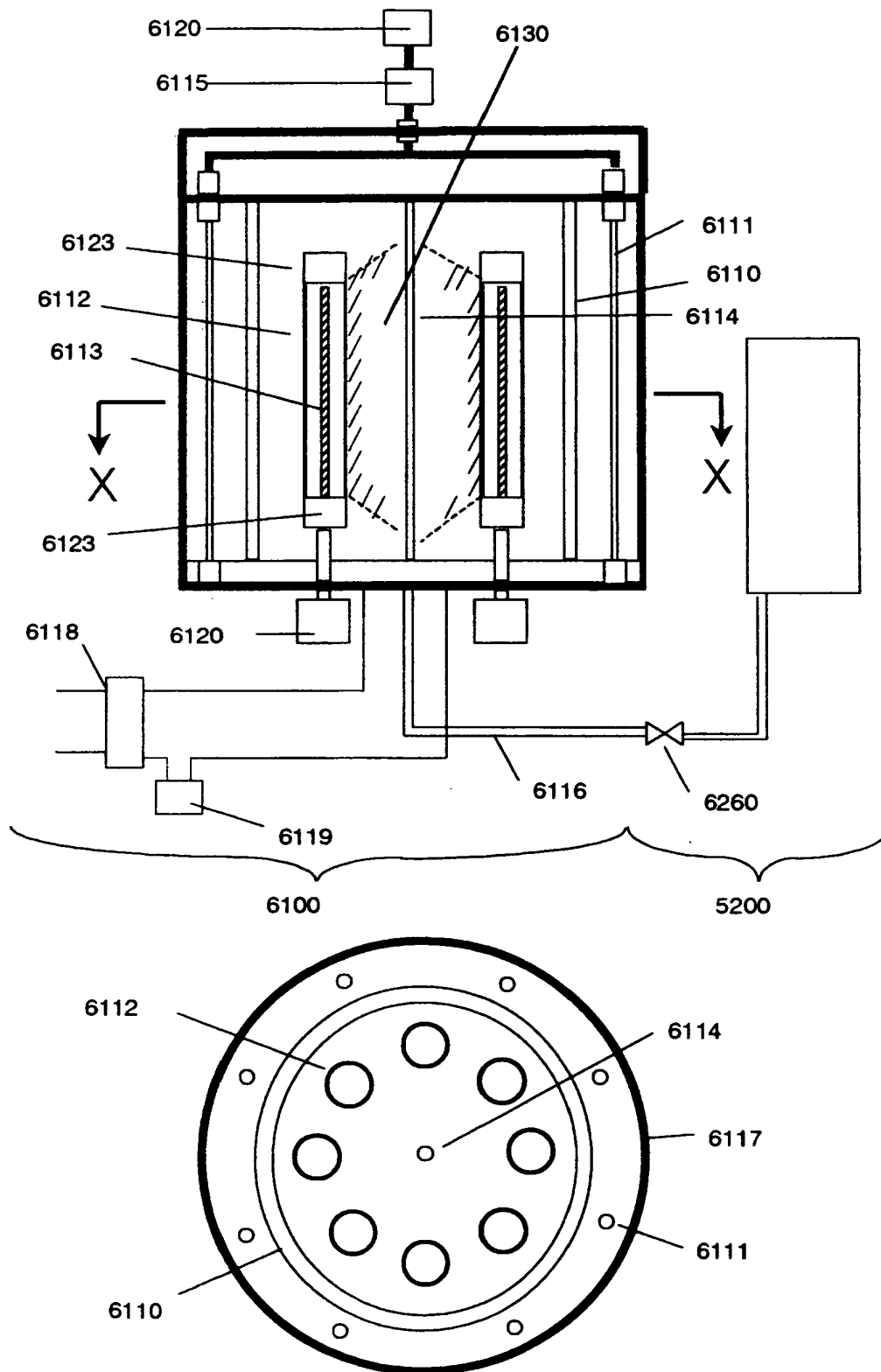
【図 4】



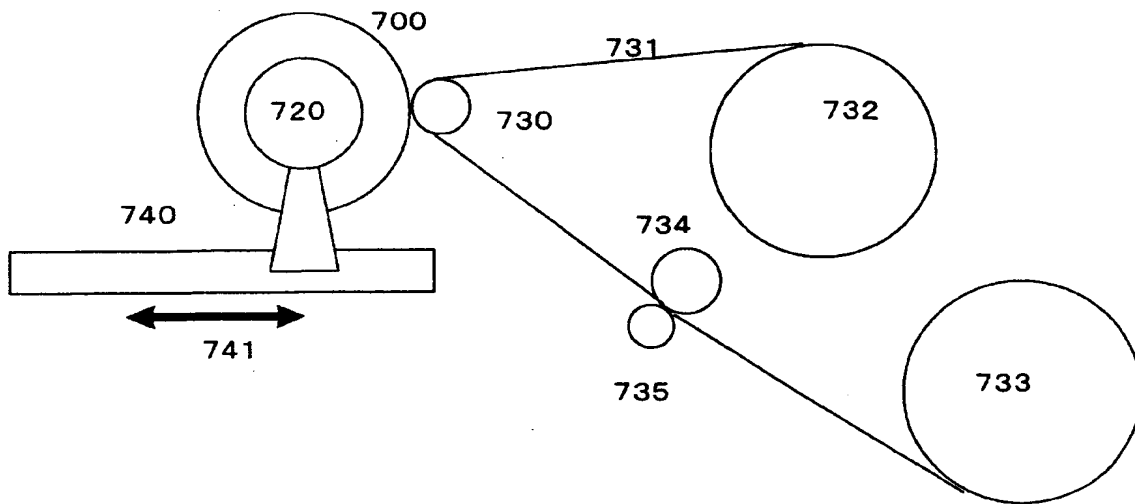
【図 5】



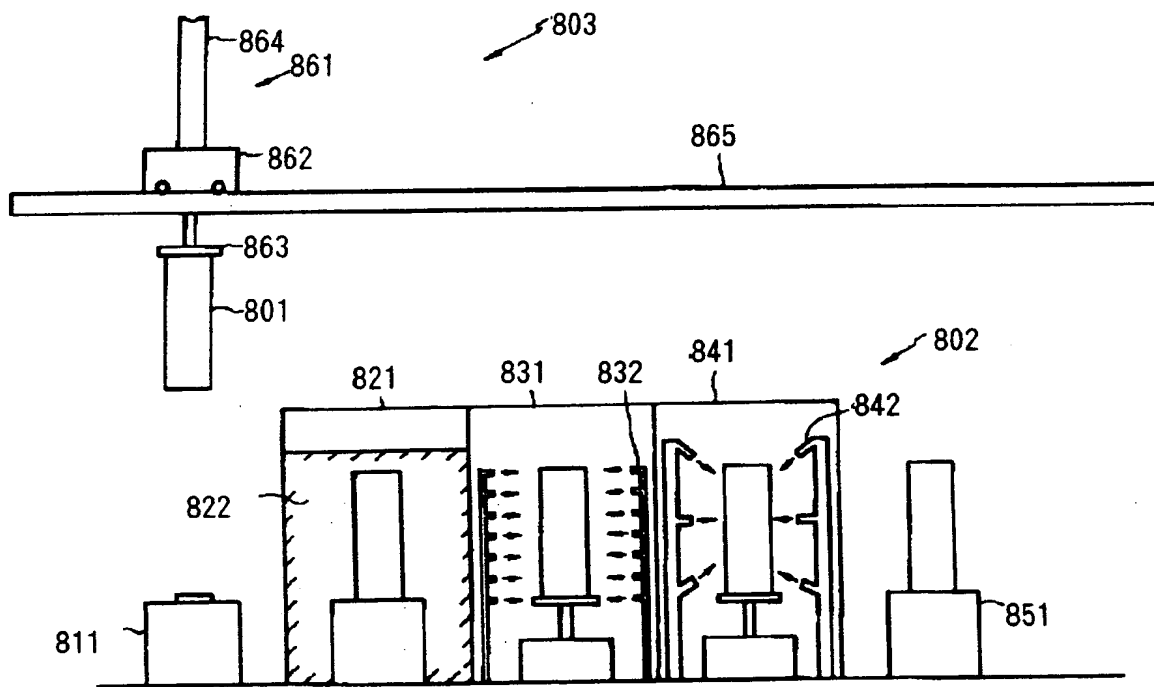
【図 6】



【図 7】

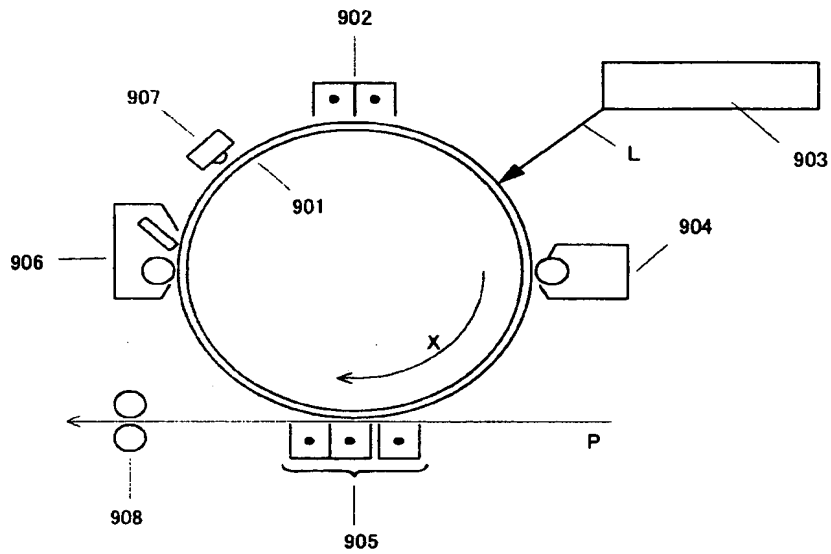


【図 8】

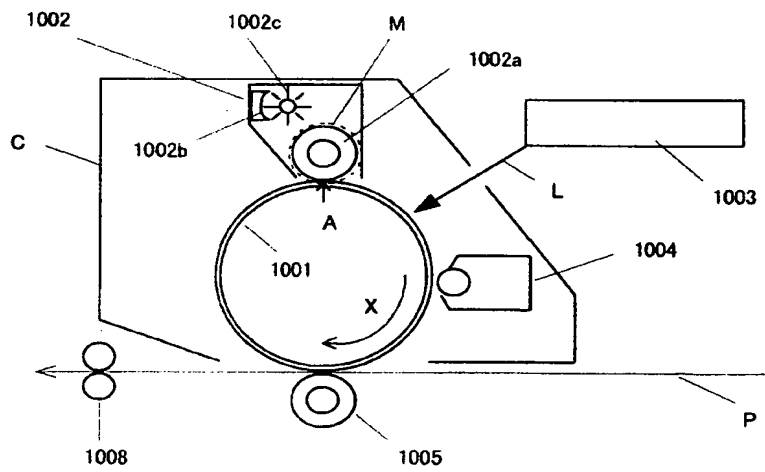




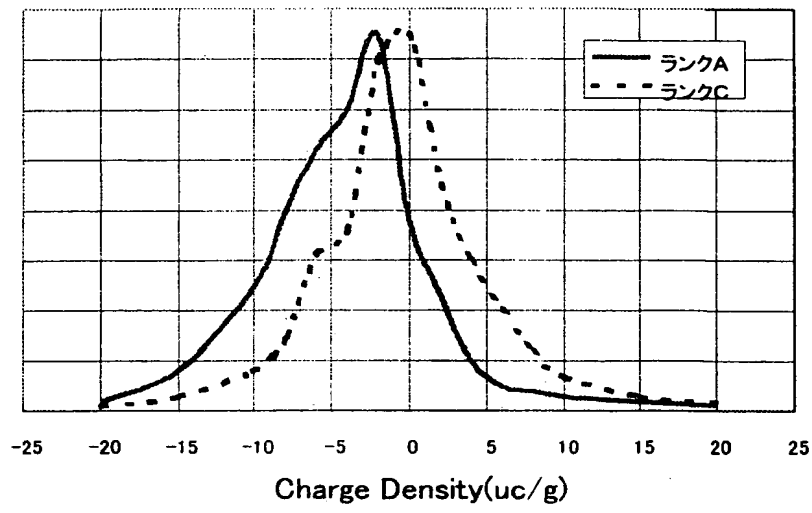
【図 9】



【図 10】



【図 11】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 たとえ感光体表面に球状突起と呼ばれる異常成長部分が存在しても、それが画像上に現れず、画像欠陥を大幅に改善させることができる電子写真感光体製造方法を提供する。また、それによって製造された電子写真感光体、および電子写真装置を提供する。

【解決手段】 基体上に少なくとも非単結晶質材料から成る第一の層を堆積させた後、一旦、第一の層を積層した感光体取り出し、第一の層を積層した第一の成膜炉と異なる第二の成膜炉内に該電子写真感光体を移して、少なくとも非単結晶材料から成る上部阻止層と炭素原子を母材とする非単結晶材料からなる表面層を堆積させることを特徴とする電子写真感光体の製造方法、及び該感光体、ならびに該感光体を用いた電子写真装置。

【選択図】 図 2

特願 2 0 0 2 - 2 2 6 2 6 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社